UNIVERSITY OF CANADA
LIBRARY
MAR 13 '65

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT E. SPÄTH † F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

77. BAND

FEST- UND GEDÄCHTNISBAND

ERNST SPÄTH

MIT 1 PORTRÄT UND 113 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM NOVEMBER 1947)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1947

Monatshefte für Chemie

1. Für alle mit der Zeitschrift zusammenhängenden Fragen besteht innerhalb der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse die „Kommission für die Monatshefte für Chemie".

2. Die Zeitschrift erscheint bis auf weiteres in einzeln berechneten Heften; je 5 bis 6 Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

3. Für die Aufnahme kommen ausschließlich Originalarbeiten in Betracht, deren Umfang 20 Seiten nicht übersteigt. Es wird empfohlen, jedem Manuskript normalen Umfanges eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Druckzeilen) beizufügen (vgl. 5.). Jede Arbeit hat eine Angabe über das Institut, aus dem sie stammt, oder die Anschrift des Verfassers zu enthalten. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur aufgenommen, wenn sie tatsächlich Richtigstellungen enthalten.

4. Der Text soll so knapp wie nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen usw. sind auf das Nötigste zu beschränken; Formeln sind möglichst raumsparend zu schreiben. In Fällen, wo ein Rückgriff auf umfangreiches Belegmaterial auf die Dauer gesichert werden soll, kann der Verfasser dieses Material — vorteilhaft in mehrfacher Ausfertigung — bei der Akademiekanzlei, Wien I/1, Universitätsplatz 2, hinterlegen; von dort kann es Interessenten zur Einsicht freigegeben oder für begrenzte Frist leihweise zur Verfügung gestellt werden. Hierüber wird in der in den Monatsheften erscheinenden gekürzten Arbeit ein Vermerk angebracht.

5. Manuskripte für die Monatshefte sind an die Schriftleitung, Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Galinovsky, Wien IX/71, Währingerstraße 38 (Tel. A 10-4-50) einzusenden. Die Schriftleitung bestätigt dem Einsender den Tag des Posteinganges. Die Herausgeber legen die von ihnen als geeignet befundenen Manuskripte in der jeweils nächsten Sitzung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse vor. Hierüber erscheint eine Mitteilung (falls laut Ziffer 3 der Text für eine kurze Zusammenfassung eingereicht wurde, unter deren Beifügung) im „Anzeiger der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften", der unmittelbar nach jeder Sitzung erscheint (in Kommission beim Springer-Verlag, Wien I). Die Sitzungstage des laufenden Jahres sind auf dem Umschlag der Monatshefte abgedruckt. Für die während der Ferien einlaufenden Manuskripte ist die Vorsorge getroffen (Beschluß der Klasse vom 21. November 1946), daß sie von einem Mitglied der Kommission geprüft und in Druck gegeben werden, während die Vorlage in der ersten folgenden Klassensitzung nachträglich erfolgen kann, so daß in der Drucklegung geeigneter Manuskripte eine Verzögerung nicht eintritt.

6. Die Drucklegung erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge des Einlaufs, sofern die Korrekturen pünktlich erledigt werden.

7. Kurze Mitteilungen (Umfang bis zu 2 Druckseiten der Monatshefte), deren Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, können außerhalb der normalen Reihenfolge in das gerade im Druck befindliche Heft eingereiht werden. Für Einsendung, Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziffer 5.

8. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes durch die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

9. Die Verfasser erhalten vom Verlag eine Fahnenkorrektur. Mit den korrigierten Fahnen ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden, das bei der Akademie der Wissenschaften in Wien verwahrt wird. Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden.

10. Die Verfasser erhalten von ihrer Arbeit 75 Sonderdrucke unentgeltlich und können bis zu 125 Exemplare gegen angemessene Entschädigung vom Verlag beziehen, wenn diese bei Rücksendung der Fahnenkorrektur bestellt werden. Die Kosten hierfür sind im eigenen Interesse vorher beim Verlag zu erfragen.

11. Für die Sicherung oder Veröffentlichung solcher wissenschaftlicher Arbeiten, die für die „Monatshefte" aus äußeren Gründen nicht in Frage kommen, stehen noch folgende Einrichtungen der Akademie zur Verfügung:

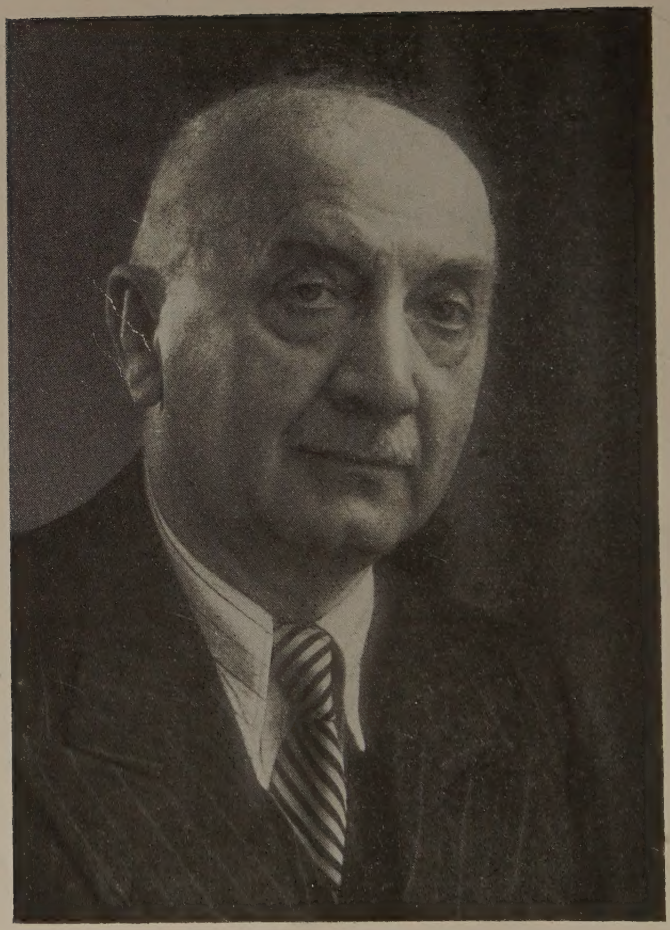
a) Zur Sicherung von Prioritätsrechten nimmt die Akademie versiegelte Schreiben zwecks befristeter oder unbefristeter Hinterlegung entgegen.

b) Umfangreiche Arbeiten, auch solche von zusammenfassendem Charakter, Monographien o. ä. können der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse zur Veröffentlichung im Rahmen der hierfür vorgesehenen „Denkschriften der Österreichischen Akademie der Wissenschaften" vorgelegt werden. Diese Beiträge werden in Zukunft gesondert betitelt, gebunden und einzeln käuflich herausgegeben werden.

12. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

SFSC-35



E. Lück

66 50137

QD1
M7
v.77-7

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT E. SPÄTH † F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

77. BAND

FEST- UND GEDÄCHTNISBAND

ERNST SPÄTH

MIT 1 PORTRÄT UND 113 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM NOVEMBER 1947)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1947

Von Freunden und Schülern als

FESTBAND

dem großen Forscher und begeisternden Lehrer

ERNST SPÄTH

zur Feier seines sechzigsten Geburtstages am 14. Mai 1946 dargebracht, sei diese Gabe des Dankes und der Verehrung gleichzeitig als

GEDÄCHTNISBAND

dem dauernden Gedenken des am 30. September 1946 in Zürich jäh Verschiedenen gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Geleitwort der Herausgeber 1

Ansprache zum 14. Mai 1946 von **L. Ebert** 3

Abrahamczik, E. Über die Bestimmung des Stickstoffes in geringsten Mengen organischer Substanzen 376

Ballczo, H. Das Eprouvettenkolorimeter. Beitrag zur vereinfachten und rascheren p_H-Messung in Mineral-, Trink- und Brauchwässern 73

Becker, B. und **E. Barthell.** Studien über Phenoplaste. (I. Mitteilung: Addition von Äthylenoxyd durch Phenole) 80

Brandstätter, M. Zur isomorphen Vertretbarkeit von H, OH, NH_2, CH_3, Cl in der m-Dinitrobenzolgruppe 7

Breitenbach, J. W. und **H. P. Frank.** Spezifische Viskosität und Quellung von Polystyrolen 206

Bretschneider, H. Über die Reduktion O-acylierter Oxyphenyl-alkanon-amin-Salze zu den entsprechenden Carbinolen und die weitere Acylierung derselben. (3. Mitteilung über Studien auf dem Gebiete der Phenylalkanolamine) 385

Brunner, O. und **E. Singule.** Zur Kenntnis der Seeigel-Farbstoffe. I. Über eine neue Synthese des 2-Äthyl-3,5,8-trioxy-naphthochinons-(1,4) ... 251

Cremer, E. Zur Deutung des Potenzgesetzes der Adsorption 126

Dobrowsky, A. Über eine Statistik der Verdeckungen und über die statistische Ableitung des Lambert-Beerschen Absorptionsgesetzes ... 185

Ebert, L. Zur Theorie des Schmelzpunktes. I. 398

Flamm, L. Die elektrischen Elementarwellen 24

Fuhrmann, F. Unglasiertes Porzellan als Kulturunterlage für Mikroben .. 113

Galinovsky, F. und **G. Kainz.** Über die Synthese des d,l-Oxysparteins . 137

Gorbach, G. Die Mikrochemie in der Ernährungsforschung 97

Gruber, W. und **F. Traub.** Über Dicarbonylderivate von Phenolen. (II. Mitteilung) 414

Grubitsch, H. Zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen 164

Haberlandt, H. Die Bedeutung der Spurenelemente in der geochemischen Forschung 293

Halden, W. Biologisch wichtige Fettstoffe im Getreidekeim 197

Hayek, E. Die Konstitution der basischen Salze 58

Hoffmann-Ostenhof, O., W. Weis und **O. Kraupp.** Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica. III. Mitteilung: Versuche über die durch verschiedene Benzochinon- und Naphthochinonderivate verursachte Methämoglobinbildung in vitro 86

Kahovec, L. und **K. W. F. Kohlrausch.** Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 164: Stickstoffkörper XXXII (Azide) 180

Karlik, B. Unsere heutigen Kenntnisse über das Element 85 (Ekajod). 348

Klemenc, A. und **Th. Spieß.** Zur Kenntnis der Salpetersäure. VIII. Über die Lösungskurve des Systems HNO_3-NO_2 und HNO_3-H_2O-NO_2.... 216

Kratky, O. Neuere Ergebnisse aus der Röntgenographie der Eiweißstoffe..... 224

Kratzl, K., H. Däubner und **U. Siegens.** Über die Sulfitkochung von Phenylpropanderivaten. II. Mitteilung 146

Kubiczek, G., M. Pohl und **A. Smahel.** Über einige O-alkylierte Derivate des 4-Oxy-3-methoxy-benzylamins..... 52

Leitmeier, H. und **H. Barber.** Mangangehalte einiger tertiärer Böden in Österreich. Ein Beitrag zur Geochemie des Mangans..... 264

Lieb, H. Versuche zur Darstellung von lipoidlöslichen Sulfonamiden.. 324

Machatschki, F. Konstitutionsformeln für den festen Zustand..... 333

Mache, H. Über die Möglichkeit, Luftmaschinen für Heizzwecke zu verwenden..... 343

Mayr, C. Zur quantitativen Bestimmung des Bleis als Salz der Gallussäure..... 65

Müller, A. und **W. Vanc.** 6-Chlor-hexanol-(1), Chlor- und Oxy-äther aus Hexandiol-(1,6)..... 259

Müller, R. und **E. Möbius.** Über die elektrolytische Reduktion von Natriumnitrat zu Ammoniak 170

Pailer, M. Zur Polymerisation des Isosafrols und des Isoeugenolmethyläthers 45

Patat, F. Über die Hydrolyse von Anilin 352

Salvaterra, H. Über die quantitative Bestimmung von Methylalkohol in Lösungsmittelgemischen 406

Schilling, K. Eine einfache Ableitung des Potenzgesetzes der Adsorption . 134

Schmid, L. und **O. Friesinger.** Über Amine des Acridins..... 76

Wacek, A. und **I. Horak.** Über die Konstitution der synthetischen und durch Äthanolyse aus dem Holz isolierbaren Ketole vom Typus des Oxy-propioguajacons 18

Wessely, F. und **F. Grill.** Über Versuche zur Dehydrierung organischer Substanzen mit Schwefel 282

Als Vorlage für das Bild von Prof. Dr. E. Späth diente eine Aufnahme, die im Frühjahr 1946 im Photoatelier E. Kunze, Wien, gemacht wurde.

Geleitwort.

Am 14. Mai 1946 versammelte sich im sonnenhellen, blumengeschmückten großen Hörsaal des II. Chemischen Laboratoriums der Universität Wien eine hochgestimmte Menge, um den 60. Geburtstag von Prof. *Ernst Späth* feierlich zu begehen. Vertreter der Regierung, der Akademie der Wissenschaften und aller österreichischen Hochschulen, viele Kollegen, Freunde und nicht zuletzt die große Schar früherer und jetziger Schüler, Assistenten und Studenten füllten den Saal.

In voller Frische nahm der Gefeierte an der Seite der Gattin die herzlichen, persönlichen Glückwünsche der Anwesenden sowie die freudig bewegten Worte der einzelnen Redner entgegen. Am Schlusse ergriff er selbst das Wort zu einer kurzen Ansprache. Vom Lob der Heimat und der Ahnen ausgehend zeigte er, wie ihn sein Weg, betreut von der verstehenden Liebe der Mutter, schicksalhaft zum Studium der Chemie in Wien führte, wo ihn die starke Persönlichkeit *Wegscheiders* bald erkannte und förderte. Von dem Platze aus, an dem er seit zweiundzwanzig Jahren als Nachfolger von *A. Lieben, Zd. Skraup, G. Goldschmiedt* und *W. Schlenk* mit jugendfrischem Temperament Tausende von Hörern in die Experimentalchemie eingeführt hatte, sah er an diesem Tage im sicheren Bewußtsein eines großen und fest gebauten Werkes auf 40 Jahre fachlicher Arbeit zurück und sprach im selbstverständlich gewordenen Gefühl gereifter Meisterschaft davon, noch manches Problem angreifen und lösen zu wollen.

Bei dieser Feier hatte *Ernst Späth* aus der Hand des nächsten Kollegen die Manuskripte der vierzig Arbeiten empfangen, die ihm Freunde und Schüler als Zeichen ihrer Hochschätzung gewidmet hatten und die den vorliegenden Band bilden. Dem Aufruf der Unterzeichneten zur Beteiligung waren, trotz kurzer Frist und trotz vielfältigster Schwierigkeiten der Zeit, überraschend viele Fachgenossen gefolgt und es gelang damit eine wahre und sichtlich besonders freudige Überraschung des Gefeierten. Kurze Zeit darauf äußerte er die Bitte, die Worte, mit denen ihm diese Gabe, die einzige adäquate für diesen eisernen und unermüdlichen Arbeiter, übergeben worden war, möchten in den Festband aufgenommen werden. Dieser ausdrücklichen Bitte wird durch den un-

veränderten Abdruck der Ansprache des Einen von uns entsprochen, wenn auch mit doppelt schmerzlichen Gefühlen. Denn nur um so deutlicher tritt uns wieder die lebenssprühende, kraftvolle Gestalt des Verewigten vor das innere Auge, die uns wenige Monate später für immer entrissen werden sollte! Über die am 5. November 1946 von der Universität Wien, der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, dem Verein Österreichischer Chemiker und der Chemisch-physikalischen Gesellschaft Wien gemeinsam veranstaltete Trauerfeier berichtet die Österreichische Chemikerzeitung, das Organ des Vereines Österreichischer Chemiker, dessen Präsident *E. Späth* gewesen war, in Heft 3/4 ihres 48. Jahrganges 1947.

Freunde und Schüler *Späths*, soweit sie Anfang 1946 erreichbar waren, können ihm ihren Dank nur mehr in der Form eines Fest- und gleichzeitig Gedächtnis-Bandes darbringen. Für uns Nachlebende besteht noch die Pflicht und für den Fachmann auch der begründete Wunsch nach einer geschlossenen Darstellung seines gesamten umfangreichen wissenschaftlichen Werkes. In diesem Sinne hat die Österreichische Akademie der Wissenschaften die Ausarbeitung einer kurzgefaßten, aber möglichst erschöpfenden wissenschaftlichen Biographie von *Ernst Späth* seinem langjährigen Assistenten und Mitarbeiter Dr. *Friedrich Kuffner*, Assistent am Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Wien, übertragen. Wir hoffen, daß die technischen Schwierigkeiten, welche die Drucklegung des vorliegenden Bandes zum Leidwesen aller Beteiligten so außerordentlich verzögert haben, in absehbarer Zeit behoben sein werden, so daß die Fachwelt bald in den Besitz auch dieser Schrift kommen wird, aus der Umfang und Gewicht seines Werkes klar ersichtlich werden und die es der Nachwelt leicht zugänglich erhalten wird.

Wien, Juni 1947.

L. Ebert. **F. Wessely.**

Ansprache bei der Überreichung der Manuskripte des Festbandes am 14. Mai 1946.

Von
L. Ebert.

Sehr verehrter Herr Kollege Späth!

Zu Ihrem heutigen 60. Geburtstage, den Sie zu unser aller Freude bei voller Gesundheit und in altgewohnter Frische begehen, habe ich in mehrfacher Hinsicht Ihnen Glückwünsche auszudrücken.

Zuerst muß ich dies in meiner Eigenschaft als Vorstand des Ersten Wiener Universitäts-Laboratoriums tun, in das Sie, damals als junger Student aus Ihrer nordmährischen Heimat kommend, vor bald 40 Jahren eingetreten sind. Fast 20 Jahre haben Sie unserem Institut angehört, vom jungen Adepten der chemischen Kunst sind Sie in ihm zum voll ausgereiften Forscher mit dem fest begründeten Anspruch auf den bedeutendsten organischen Lehrstuhl des Landes aufgestiegen. Sie haben hier die ersten Weihen chemischen Forschertums aus den Händen Ihres, wie wir alle wissen, aufrichtig verehrten Meisters *Wegscheider* empfangen, dessen strenge Kritik und unbeirrbare Tendenz zu letzter Klarheit Ihnen dauerndes Vorbild geblieben sind. Bald wurden Sie im Ersten Universitäts-Laboratorium Assistent, hier haben Sie sich habilitiert und sind Abteilungsvorstand und außerordentlicher Professor geworden, bis Sie 1924 als Nachfolger *Wilhelm Schlenks* das Zweite Wiener Universitäts-Laboratorium übernahmen, um aus ihm jene feste Burg chemischer Forschung zu formen, die innerhalb kürzester Zeit in der ganzen Welt als der Sitz Ihrer Schule bekannt wurde. Aus dem Kreis unseres Laboratoriums hervorgegangen, sind wir stolz, Sie noch heute als auch uns zugehörig betrachten zu dürfen und bringen Ihnen in diesem Sinne unsere besonderen Glückwünsche dar! —

Doch stehe ich noch hier als Dolmetsch der Glückwünsche eines viel weiteren Kreises, nämlich Ihrer chemischen Kollegen. Würden die jetzt noch bestehenden Reiseschwierigkeiten nicht sein, so wären ja heute ganz bestimmt nicht nur viel mehr österreichische Kollegen, sondern auch eine große Schar von Chemikern aus Europa und ganz sicher auch aus Übersee hierhergekommen, um Ihnen persönlich das zu sagen, was jedem am Herzen liegt; in erster Linie Ihnen dafür zu danken, was Sie

uns Chemikern an Erweiterung und Vertiefung unserer wissenschaftlichen Methoden und Kenntnisse geschenkt haben. Viele Ihrer Kollegen aus den Laboratorien der Hochschulen wären hierhergekommen; aber bestimmt auch ein ganz großer Teil der vielen ausgezeichneten, in alle Welt zerstreuten, in den verschiedensten Funktionen tätigen Chemiker, die sich mit Stolz Ihre Schüler: „*Späth*-Schüler" nennen und die den Ruf Ihrer Schule stets hochhalten werden! —

Schon vor dem ersten Weltkrieg begann, zuerst unter *Wegscheiders* Führung, aber sehr bald selbständig, Ihre wissenschaftliche Forscherarbeit.

Noch ehe sich ein größeres zusammenhängendes Forschungsprogramm abzeichnen konnte, unterbrach der Weltkrieg 1914 bis 1918 diese Arbeiten. Aus der erzwungenen haben Sie aber eine echte schöpferische Pause zu machen verstanden. Man kann sich gut denken, daß Sie in der einsamen Seefestung an der Adria chemischen Überlegungen nachgingen, denn sonst wäre ja kaum zu erklären, wie Sie in einer solchen Zeit — die, wie die Jahre 1919 bis 1922, der experimentellen wissenschaftlichen Arbeit wahrhaftig nicht günstig war — den Strom von Arbeiten zu disponieren und durchzuführen vermochten, der seither in der fruchtbarsten Weise unsere Kenntnisse bereichert hat. Von Anfang an sind diese Arbeiten ganz charakteristisch dadurch ausgezeichnet, daß eine einmal angepackte Frage mit unbeugsamer Energie bis zu dem Punkt durchgearbeitet und geklärt wird, daß sie entweder endgültig erledigt ist oder daß man genau weiß, warum dies unter den gegebenen Verhältnissen nicht möglich war.

Ihr seit 1919 verfolgtes Programm haben Sie in zusammenfassenden Vorträgen selbst später mehrfach ausgesprochen: Sie wollten mehr Klarheit schaffen in dem schon seit mehr als hundert Jahren vielbearbeiteten Gebiet der Alkaloide, jener so vielfältigen Gruppe von Inhaltsstoffen der verschiedensten Pflanzen, mit ihren interessanten physiologischen oder pharmakologischen Wirkungen; manchmal einzeln vorkommend, sehr oft aber auch miteinander in wechselnden Mengen vergesellschaftet, so daß die Isolation jedes einzelnen Bestandteiles doppelt schwierig ist. Und hier haben Sie wie kein zweiter wirklich in so umfassender Weise Klarheit geschaffen, daß heute eine völlig andere Lage vorhanden ist als vor Ihrem Eingreifen. Welch ein Bild, sich vorzustellen, hier diesen Saal mit allen den Gewächsen geschmückt zu sehen, deren oft besonders charakteristische, wertvolle oder gefürchtete Stoffe Sie isoliert, in ihrer Struktur aufgeklärt oder synthetisiert haben: Goldregen, Mohn, Kakteen, Pilze, Tabak, Curare, die Colombowurzel, die Meisterwurz, den Gerstenkeimling und viele andere mehr!

Die Masse und Regelmäßigkeit Ihrer Produktion könnte den Nichtsachkundigen irreführen zu der Meinung, es handle sich dabei im wesentlichen um die oft wiederholte Anwendung gleicher oder analoger Methoden

zur Lösung ähnlicher Aufgaben. Nichts wäre verfehlter als diese Ansicht! Im Gegenteil war schon die volle Beherrschung der klassischen organischen Methodik nur *eine* — allerdings unabdingbare — Voraussetzung für Ihre Erfolge. Sie genügte aber keineswegs, sondern mußte durch Sie selbst in entscheidender Weise ergänzt werden durch die Ausarbeitung von präparativen und analytischen Methoden für *kleinste* Stoffmengen, jener Mikroform des chemischen Arbeitens, in der Ihr Laboratorium führend geworden und geblieben ist.

Und noch wichtiger als diese souveräne Beherrschung und Erweiterung der experimentellen Methodik war Ihre Gabe, mit der eigentlich künstlerischen Phantasie des Chemikers die Struktur vieler der von Ihnen untersuchten Stoffe mit verblüffender Sicherheit schon vor der völlig schlüssigen Aufklärung oft schon in den Anfangsstadien der experimentellen Bearbeitung zu erkennen, wodurch Ihnen dann der Strukturbeweis durch Synthese und durch unzweideutigen Identitätsnachweis auch in solchen Fällen möglich wurde, in denen alle sonst verfügbaren Wege versagten. Nur eine seltene Einfühlungsgabe in die Baugesetze von Naturstoffen kann diesem kühnen Vorgehen so sichere Erfolge bescheren, wie sie Sie selbst verzeichnen konnten.

Gegenüber der Verlockung, die immer zahlreicher und sicherer werdenden einzelnen Erkenntnisse in einer allgemeinen Theorie der Entstehung und der Bedeutung der Alkaloide im Organismus der Pflanzen zusammenzufassen, haben Sie stets mit Nachdruck auf die Vorsicht hingewiesen, die bei diesem Vorgehen auch heute noch geboten ist, und haben durch das eigene Beispiel gezeigt, welchen Vorrang hier gegenwärtig noch die weitere Vermehrung absolut zuverlässigen Tatsachenmaterials beansprucht.

Der zweite Weltkrieg legte, besonders durch die Sperrung des Bezuges von Drogen aus fernen Ländern, Ihrem Naturstoffprogramm fühlbare Beschränkungen auf. Sie haben andere Probleme, teilweise Fragen Ihrer frühesten Arbeitsepoche, angegriffen und bereits wichtige neue Klärungen erzielt. Möge auch diese Zeit — von einer Pause, wie vor 30 Jahren, kann ja nicht im entferntesten die Rede sein — eine neue Periode schöpferischer Tätigkeit einleiten! —

Und nun muß ich zum Schluß, anknüpfend an die kurzen Andeutungen Ihrer wissenschaftlichen Leistungen, noch in einer dritten Funktion auftreten. Sie sind, lieber Herr Kollege *Späth*, zusammen mit Herrn Kollegen *Wessely* und mit mir, in der Redaktion unserer österreichischen wissenschaftlichen chemischen Zeitschrift, der „Monatshefte für Chemie" tätig und es gehört sich sonst, daß Sie über alles, was damit zusammenhängt, rechtzeitig unterrichtet werden. Heute müssen Sie uns aber gestatten, Sie mit einer vollendeten Tatsache zu überraschen. Wir beide haben vor einigen Monaten, trotz der vielen

allgemein bekannten Schwierigkeiten, an unsere Kollegen in Wien, Graz, Innsbruck und sonst im Lande, die Einladung ergehen lassen, uns zu einem Festheft der „Monatshefte", das Ihnen zum heutigen Tage gewidmet werden sollte, Beiträge einzusenden. Es ist das sicherste Zeichen der besonderen Wertschätzung, die Sie genießen, wenn, trotz aller heute noch herrschenden Erschwernisse, so viele — im ganzen vierzig — Beiträge von Chemikern, Physikern und Mineralogen unseres Landes eingelaufen sind, daß ich Ihnen hiermit als passendes Geburtstagsgeschenk die Manuskripte für einen *ganzen Festband* übergeben kann, ein Zeichen des, auch nach schweren und schwersten Zeiten, ungebrochenen Geistes der Wissenschaftler unserer Fächer.

Möge Ihnen diese Gabe eine Gewähr sein für die Aufrichtigkeit unserer Wünsche, Sie noch viele Jahre in unveränderter Arbeitskraft, mit Ihrer echten und ehrlichen Freude an allem Lebendigen und Wachsenden, Ihrem warmen Interesse für alle, die Ihnen nahetreten durften, unter uns zu sehen, als der willig anerkannte Meister unseres Faches!

Zur isomorphen Vertretbarkeit von H, OH, NH_2, CH_3, Cl in der m-Dinitrobenzolgruppe.*

Von

M. Brandstätter.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. März 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Im Zusammenhang mit Studien über die isomorphe Vertretbarkeit von H, OH, NH_2, CH_3 und Cl wurden die Beziehungen der betreffenden 2,4-Dinitrokörper geprüft. Analoge Untersuchungen bei Nitro-[1] und Trinitroverbindungen[2] liegen bereits zum Teil vor.

Mit Hilfe der Mikromethoden von *A. Kofler*[3] wurden die Zustandsdiagramme zwischen den Stoffen: 2,4-Dinitrobenzol, 2,4-Dinitrophenol, 2,4-Dinitroanilin, 2,4-Dinitrotoluol und 2,4-Dinitrochlorbenzol aufgestellt. Dabei zeigte sich, daß alle diese Substanzen di- bzw. polymorph sind. Es mußten daher zunächst die Polymorphieverhältnisse geklärt werden.

2,4-Dinitrobenzol (B): I 91°, II ~ 75° und III. — Nach *K. Schaum* und Mitarbeitern[4] ist die Verbindung dimorph. Die eigenen Beobachtungen zeigten drei Modifikationen. Wenn man ein geschmolzenes Präparat auf einen eisgekühlten Metallblock legt, so entsteht eine sehr insta-

* Diese Arbeit wurde in der vorliegenden Form im Jänner 1944 in der Z. physik. Chem. eingereicht und konnte aus kriegsbedingten Gründen nicht erscheinen.

[1] *H. G. Grimm, M. Günther* und *H. Tittus*, Z. physik. Chem., Abt. B **14**, 169 (1931).

[2] *A. Kofler*, Z. physik. Chem., Abt. A **188**, 201 (1941).

[3] *A. Kofler*, Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 363 (1941); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 810 (1941); Naturwiss. **31**, 555 (1943). — *L.* und *A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Z. Ver. dtsch. Chem. **1942**, Beiheft 46.

[4] *K. Schaum, K. Schäling* und *F. Klausing*, Liebigs Ann. Chem. **411**, 161 (1916).

bile Modifikation III, die sofort aus vielen Zentren in I umgewandelt wird, so daß sie gar nicht zur Ansicht kommt und nur aus dem Sekundärgefüge zu schließen ist. Läßt man das Präparat dagegen auf einem Metallblock bei Zimmertemperatur erstarren, so bildet sich meist eine andere Modifikation, und zwar II, deren Umwandlung in die stabile viel langsamer und vor allem mit fortschreitender Umwandlungsfront vor sich geht. Es läßt sich jedoch für die Entstehung der einen oder anderen instabilen kein sicherer Weg angeben, bei besonders reinen Präparaten bildet sich sehr häufig auch bei Abkühlen auf Zimmertemperatur Modifikation III, die sofort diffus in I umgewandelt wird.

2,4-Dinitrophenol (P): Die Substanz ist ebenfalls dimorph. Der Schmelzpunkt der stabilen Modifikation liegt bei 114°, der Schmelzpunkt der instabilen konnte nicht bestimmt werden. Legt man ein geschmolzenes Präparat auf Eis, so bilden sich instabile und stabile Form nebeneinander. Die Umwandlung in die stabile Form geht langsam vor sich, steigt aber bei zunehmender Temperatur rasch an. Nach erfolgter Umwandlung hat das Präparat ein fleckiges Aussehen.

2,4-Dinitroanilin (A): Die Substanz wurde dimorph befunden. Die stabile Form schmilzt bei 179°, der Schmelzpunkt der instabilen konnte infolge rascher Umwandlung nicht festgestellt werden. Bringt man die Schmelze auf einem Kühlblock zum Erstarren, so bilden sich beide Modifikationen, die stabile wandelt die instabile gleich teilweise um. Bei neuerlichem Auflegen des Präparats unter der Temperatur des Schmelzpunktes sieht man dann die Umwandlung zu Ende gehen.

2,4-Dinitrotoluol (T): Es wurden zwei Modifikationen beobachtet, I 71°, II 50°. Die instabile Modifikation ist sehr unbeständig und in reinen Präparaten schwer zu sehen. Man legt am besten das geschmolzene Präparat erst kurz auf einen Metallblock bei Raumtemperatur und dann auf einen eisgekühlten Block. Dabei bilden sich einzelne kleine Rosetten der instabilen Form, die aber bald von den stabilen Kristallen umgewandelt werden, nur bei sehr raschem Arbeiten kann man den Umwandlungsvorgang unter dem Mikroskop verfolgen. Bei Zugabe von einigen Prozenten B bilden sich sehr viel mehr Herde dieser Modifikation und es läßt sich die Umwandlung gut beobachten. Der Schmelzpunkt von II (50°) konnte im Kontaktpräparat (*A. Kofler*[3]) mit B bestimmt werden, da B bei vorsichtigem Abkühlen auf etwa 35° induzierend auf T II wirkt.

Die Substanz zeigt außerdem noch ein sonderbares Verhalten beim Erhitzen. Wenn man ein in der Kälte erstarrtes Präparat bei einer Temperatur über 50° auf den Heiztisch legt, so bilden sich viele neue Prismen in den ursprünglichen feinen Strahlenbüscheln von I, die quer zu den ursprünglichen Kristallen stehen und nicht über ein bestimmtes Maß hinauswachsen. Es liegen dann die alten und die neugebildeten Kristalle

nebeneinander und schmelzen gleichzeitig ab. Es handelt sich hier vermutlich um keine Modifikation, sondern um eine Umlagerung.

2,4-Dinitrochlorbenzol (C): Nach der Literatur[5] existieren drei Modifikationen, die eigenen Untersuchungen ergaben sieben.

C I 51°,	C V 28°,
C II 44°,	C VI 27°,
C III 40°,	C VII 22°.
C IV 35°,	

Die Schmelzpunkte konnten größtenteils leicht bestimmt werden. Wenn man ein Präparat auf einen eisgekühlten Block legt, bildet sich Modifikation VII, daneben schon Kristalle von VI und III. Erwärmt man, so können die Schmelzpunkte dieser Formen bestimmt werden. Häufig tritt aber auch C II auf, das die instabileren Formen rasch umwandelt. C IV entsteht meist, wenn man ein kaltgelegtes Präparat mit der Nadel kratzt oder sicherer, wenn man mit B impft. Es bilden sich auf den Kristallen sofort viele Zentren von C II. C V wurde nur im Kontaktpräparat[3] mit T beobachtet. Diese Modifikation kristallisiert sehr träge und ist relativ beständig.

Bei den zehn, zwischen den oben beschriebenen Stoffen möglichen Zweistoffsystemen wurde in keinem Fall lückenlose Mischkristallbildung zwischen den stabilen Formen gefunden (wie sie bei der Vertretung von H, OH, NH_2, CH_3, Cl beobachtet wurde), hingegen wurden drei lückenlose Mischkristallreihen zwischen je einer stabilen und einer instabilen Modifikation festgestellt, von denen eine im System 2,4-Dinitrochlorbenzol : 2,4-Dinitrobenzol und zwei im System 2,4-Dinitrochlorbenzol : 2,4-Dinitrotoluol bestehen. Letzteres System, in dem es sich um die Vertretung von Cl durch CH_3 handelt, zeigt also durch das Auftreten zweier lückenloser und dimorpher Mischkristallreihen auch in dieser Stoffgruppe den höchsten Verwandtschaftsgrad, was mit den Erfahrungen der isomorphen Vertretbarbeit an anderen Stoffgruppen in Übereinstimmung steht *(Groth[6])*.

Besonders hervorzuheben ist das in drei Systemen beobachtete Auftreten von stabilisierten Zwischenphasen *(A. Kofler[7])*, das sind Mischphasen, die aus instabilen Modifikationen hervorgehen, in bestimmten Konzentrationsbereichen aber stabil werden. Ein besonders bevorzugter Strukturtypus tritt in der m-Dinitrobenzolgruppe nicht in Erscheinung. Die Reihenfolge der bearbeiteten Zweistoffsysteme lehnt sich an den Hydridverschiebungssatz von *Grimm*[8] an.

[5] *A. H. R. Müller*, Z. physik. Chem. **86**, 177 (1914).

[6] *P. Groth*, Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie. München und Berlin. 1921.

[7] Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50**, 200 (1944).

[8] *H. G. Grimm*, Naturwiss. **7**, 335 (1929).

1. *2,4-Dinitrobenzol* (B) : *2,4-Dinitrophenol* (P) (Abb. 1). Die beiden Substanzen zeigen Mischkristallbildung nach Typus V *(Roozeboom)*. Die von B I ausgehende Mischungsreihe kann über den Schnittpunkt (E = = 70°, 34% P) hinaus bis 50% Gehalt an P verfolgt werden. Außerdem existieren noch zwei Mischungsreihen im instabilen Gebiet. B II bildet eine Reihe, die bis 40% bestimmt werden kann (auf Eis erstarren). Bei weiterem Zusatz von P wird diese von einer Mischungsreihe überlagert, die von einer instabilen Form von P ausgeht, aber infolge Umwandlung in P I nicht zu bestimmen war. Sie ist besonders durch ihre niederen Interferenzfarben charakterisiert.

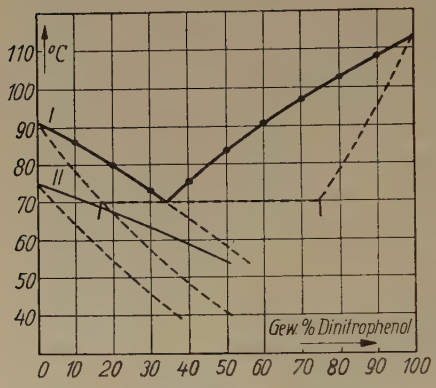


Abb. 1. 2,4-Dinitrobenzol : 2,4-Dinitrophenol.

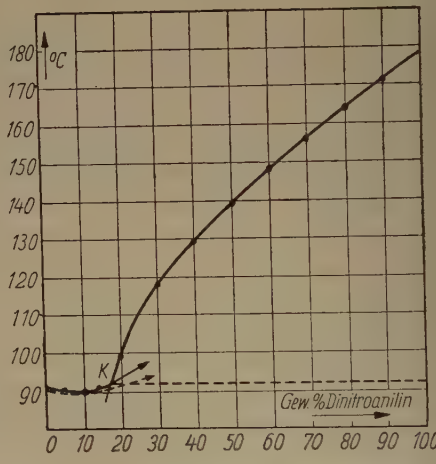


Abb. 2. 2,4-Dinitrobenzol : 2,4-Dinitroanilin.

Gew.-% P	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.	91	86	80	73	76	84	91	97	103	108	114

Im Kontaktpräparat[3] ist nur das Eutektikum zwischen den Mischkristallen P I und B I festzustellen.

2. *2,4-Dinitrobenzol* (B) : *2,4-Dinitroanilin* (A) (Abb. 2). Bei diesem System wurde Mischkristallbildung bis zu 18% Gehalt an A festgestellt. B I ist mit einer instabilen Modifikation von A nach Typus III mischbar, das Minimum liegt bei 90° und 10% Gehalt A. Steigende Konzentration von A läßt den Schmelzpunkt bis zu 92° ansteigen. Bei mehr als 18% Gehalt an A fallen bei 92° Körner aus, die dem Typ des stabilen A angehören. Auf der Seite von A konnte keine Mischbarkeit beobachtet werden.

Gew.-% A	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.	91	90,5	90	91	98	117	129	139	147	156	164	172	179

Beim Erwärmen eines erstarrten Kontaktpräparats beobachtet man bei 90° das Schmelzen des Minimumstreifens innerhalb der Mischkristalle

von B, bei 91° das Schmelzen des reinen B und bei 92° das Verschwinden der Mischkristalle gegen A hin.

3. *2,4-Dinitrotoluol* (T) : *2,4-Dinitrobenzol* (B) (Abb. 3). Nach *K. Hrynakowski* und *Zb. Kapuscinski*[9] liegt ein einfaches Eutektikum vor. Eigene Untersuchungen ergaben teilweise Mischbarkeit auf der Seite von B. Das Eutektikum E_1 liegt bei 45° und 43% Gehalt B.

Gew.-% B	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp. I	71	65	60	53	47	53	61	71	78	85	91
Schmp. II	50	45	41	38							

Auf der Seite von T wurden Mischkristalle im instabilen Gebiet beobachtet. Die T_{II}-Reihe schneidet die B_I-Reihe bei 36°. Im Kontakt-

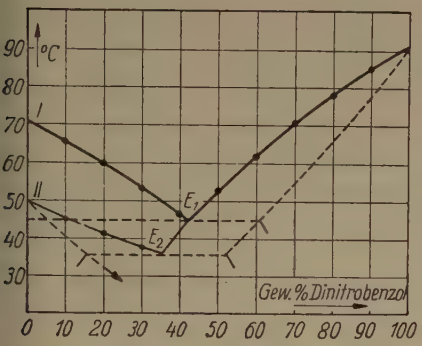


Abb. 3. 2,4-Dinitrotoluol : 2,4-Dinitrobenzol.

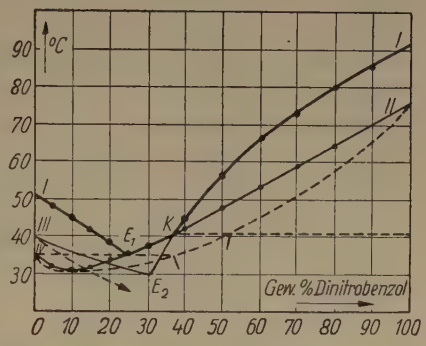


Abb. 4. 2,4-Dinitrochlorbenzol : 2,4-Dinitrobenzol.

präparat kann man bei vorsichtigem Unterkühlen bis ungefähr 35° nach Erstarren von B eine Induktion von T_{II} an der Kristallisationsfront von B erreichen. So konnte $T_{II} = 50°$ und $E_2 = 36°$ bestimmt werden. Die Kristallisation der Mischphasen von T_{II} wurden ebenfalls durch Kontakt mit B erreicht.

4. *2,4-Dinitrochlorbenzol* (C) : *2,4-Dinitrobenzol* (B) (Abb. 4). Das System ist durch das Auftreten einer stabilisierten Zwischenphase[7] ausgezeichnet. Es liegt also ein kombiniertes Zustandsdiagramm vor, das aus drei Teilkurven besteht. Der vom stabilen C ausgehende Kurvenast schneidet bei E = 35° und 25% Gehalt B eine Kurve von Mischkristallen, die C IV mit B II bildet. Der rechte Ast vom stabilen B ausgehend, schneidet dieselbe Mischkristallreihe bei K = 41° und 37% Gehalt an B, so daß im Bereich von 25 bis 37% Gehalt an B Mischkristalle stabil sind, die dem Kristalltyp C IV angehören. An beiden Hauptkurven konnte jedoch keine Mischbarkeit festgestellt werden.

---

[9] Roczniki Chem. **14**, 115 (1933).

Gew.-% B	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp. I	51	48	45	42	39			45	56	66	73	80	85	91
C IV = B II	35	32	31	32	33	35	37	42	48	53	59	64		

Gemische bis etwa 80% Gehalt B erstarren auf Eis in den einheitlichen Mischkristallen von C IV. Erst über 50% Gehalt an B tritt die Umwandlung von selbst ein. Bei den übrigen Gemischen wurde die stabile Modifikation durch Impfen bzw. durch Kontakt präparate der Gemische mit der Reinsubstanz erzeugt, um die Punkte der stabilen Anteile der beiden Hauptkurvenäste bestimmen zu können.

Die Kristallisationsfreudigkeit des stabilen C und B ist zwischen 10 und 50% äußerst gering, der Schnittpunkt der beiden Kurven, der im instabilen Gebiet liegt, konnte nicht bestimmt werden. Dagegen konnte die nach Typus III isomorphe Reihe, die von C IV ausgeht, bis zu 80% Gehalt an B bestimmt werden. Ihr Minimum liegt bei 31° und 10%. Aus der Verlängerung dieser Kurve ergibt sich für B II der ungefähre Schmelzpunkt von 75°.

Bei verschiedenen Versuchsbedingungen können in den Präparaten der Gemische auch noch andere Modifikationen auftreten, von ihnen wurden nur die Mischkristalle von C II noch ins Diagramm eingetragen. Das Kontaktpräparat gibt eine anschauliche Bestätigung der bei der thermischen Analyse gefundenen Beziehungen. In einem geschmolzenen Kontaktpräparat wird B durch Auflegen auf einen Kühlblock zum Erstarren gebracht. Man impft nun mit C I und beobachtet, daß dieses nur ein Stück in die Mischzone vorwächst, die beiden Kristallisationsfronten sich aber nicht berühren, sondern Schmelze zwischen ihnen übrigbleibt. Kratzt man nun am Rande der Mischzone, so sieht man diese, ähnlich wie eine Molekülverbindung rasch erstarren. Es handelt sich um eine von den beiden Formen verschiedene Kristallart. Unter neuerlichem Erhitzen beobachtet man bei 35° das Schmelzen eines Eutektikums zwischen C I und den Mischkristallen C IV = B II. Bei 41° sieht man dann den Umwandlungspunkt gegen B I. Bei dieser Temperatur lösen sich die Restkristalle auf. An einem Kontaktpräparat, an dem nur B I erstarrt wurde, kratzt man vorsichtig an der Stelle, wo die Kristalle in die Schmelze übergehen. Es bilden sich wieder Mischkristalle des Typs C IV = B II, die als Streifen die Mischzone erstarren, dann aber ziemlich rasch isomorph in der Schmelze des reinen C weiterwachsen und diese in der Modifikation IV zum Erstarren bringen. Wie schon früher beschrieben, bilden sich auf C IV immer sofort viele Keime von C II. Man muß also sehr rasch arbeiten, um das bei 31° liegende Minimum beobachten zu können. An demselben Präparat kann man meist auch den Schnittpunkt von C II mit der Mischkristallreihe des C IV-Typs bei 31,5° feststellen.

Der Schnittpunkt C III gegen B I kann ebenfalls im Kontaktpräparat bestimmt werden. Man läßt wieder nur B erstarren und überläßt das Präparat sich selbst. An der Kristallisationsfront von B I induzieren sich die Kristalle von C III und bringen die restliche Schmelze zum Erstarren. Beim Erhitzen beobachtet man das Eutektikum E_2 bei 30°.

5. *2,4-Dinitrophenol* (P) : *2,4-Dinitroanilin* (A) (Abb. 5). Das Substanzpaar bildet ein Eutektikum bei 105° und 22% Gehalt an P mit einer Mischbarkeit bis zu etwa 10% auf der P-Seite. Die Bestimmung der Punkte des Schmelzens der Gemische war durch starke Zersetzung sehr erschwert, die eingetragenen Werte stellen Durchschnittswerte dar, da

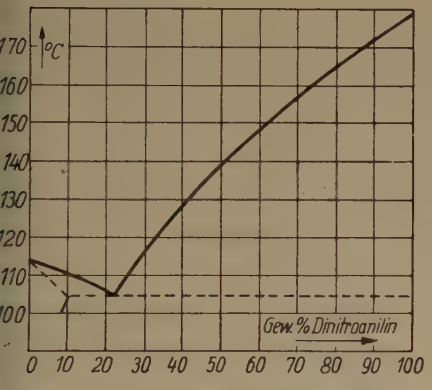


Abb. 5. 2,4-Dinitrophenol : 2,4-Dinitroanilin.

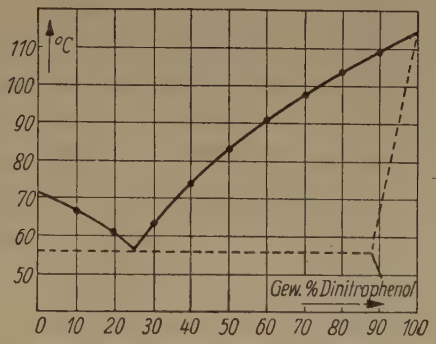


Abb. 6. 2,4-Dinitrotoluol : 2,4-Dinitrophenol.

die einzelnen Bestimmungen erheblich voneinander abweichen. Das Kontaktpräparat zeigt das Verhalten eines Eutektikums.

6. *2,4-Dinitrotoluol* (T) : *2,4-Dinitrophenol* (P) (Abb. 6). Bei dem System wurde nur sehr geringe Mischbarkeit beobachtet. Es wird ein Eutektikum gebildet bei 56° und 26% Gehalt an P.

Gew.-% P	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.	71	66	61	64	74	83	91	98	104	109	114

Die Mischbarkeit liegt unter 15% Gehalt an T. Bei raschem Erstarren kann auch bei höherem Gehalt an T ein einheitliches Kristallisat erzielt werden. Es handelt sich dabei aber nicht um Mischkristalle, sondern um Synkristallisation *(A. Kofler*[10]*)*. Im Kontaktpräparat wird ein einfaches Eutektikum beobachtet.

7. *2,4-Dinitrochlorbenzol* (C) : *2,4-Dinitrophenol* (P) (Abb. 7). Das System weist bei geringer Mischbarkeit auf der Seite von P ein Eutektikum

[10] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 391 (1943); **77**, 110 (1944).

von 40° und 17% Gehalt an P auf. An einem 10%igen Gemisch kann man verschiedene Modifikationen von C beobachten.

Gew.-% P	0	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.	51	46	43	45	58	72	83	92	99	104	109	114

Im Kontaktpräparat sind je nach den gewählten Versuchsbedingungen die Eutektika der verschiedenen Modifikationen von C bestimmbar. Legt man ein vollständig geschmolzenes Präparat auf einen eisgekühlten Block, so erstarrt P spontan und in der Schmelze von C bildet sich

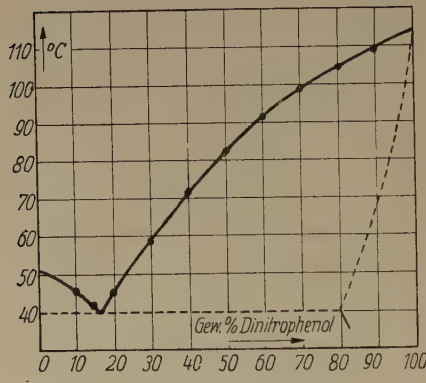


Abb. 7. 2,4-Dinitrochlortoluolbenzol : 2,4-Dinitrophenol.

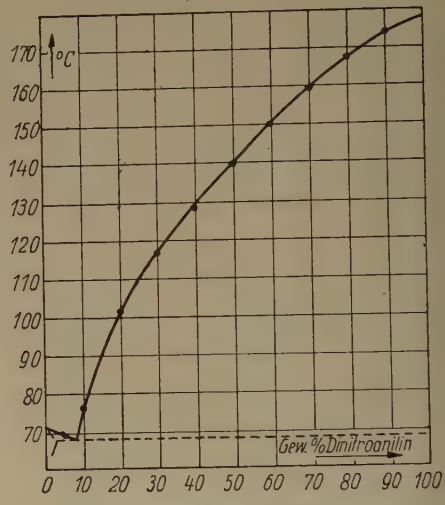


Abb. 8. 2,4-Dinitrotoluol : 2,4-Dinitroanilin.

C IV und darauf C II. Das Eutektikum zwischen P und C IV liegt bei 22°. C II wandelt C IV in der Mischzone nicht um. Vermutlich bildet C IV Mischkristalle, die stabiler sind als C II. Das Eutektikum mit C III liegt bei 32°.

8. *2,4-Dinitrotoluol* (T) : *2,4-Dinitroanilin* (A) (Abb. 8). Die beiden Substanzen bilden ein Eutektikum bei 68° und 8% Gehalt an A mit geringer Mischbarkeit.

Gew.-% A	0	5	8	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.	71	69	68	76	102	117	128	140	150	159	167	174	179

Gemische über 8% sind deutlich zweiphasig, unter 8% jedoch einphasig. Es handelt sich also um geringe Mischbarkeit auf der T-Seite. Das Kontaktpräparat zeigt das übliche Verhalten eines Eutektikums.

9. *2,4-Dinitrochlorbenzol* (C) : *2,4-Dinitroanilin* (A) (Abb. 9). Die stabilen Formen der beiden Substanzen sind nicht mischbar. Mischbarkeit besteht dagegen zwischen C III und einer instabilen Form von A nach Typus I, und zwar sind diese Mischkristalle zwischen 2 und 6%

Gehalt an A stabil und bilden daher in diesem Bereich die Schmelzkurve. Es liegt also hier wieder eine stabilisierte Zwischenphase[7] vor. Der Schnittpunkt K zwischen den Kristallen, die A I angehören und denen von C III, liegt bei 60° und 6% Gehalt an A. Das Eutektikum E liegt bei 2% und 49°.

Gew.-% A	0	2	4	8	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	10
Schmp.	51	49	55	70	82	98	110	124	135	144	152	161	168	174	179

Im Kontaktpräparat sieht man den Typus IV, den A mit C III bildet. C III induziert sich an der Kristallisationsfront von A und bringt die Schmelze in dieser Form zum Erstarren. Erhitzen zeigt das Verhalten von Typus IV, der Schmelzbeginn liegt im reinen C. Durch Impfen erzeugte Kristalle von C I vermögen die Mischkristalle des C III-Typs nicht umzuwandeln.

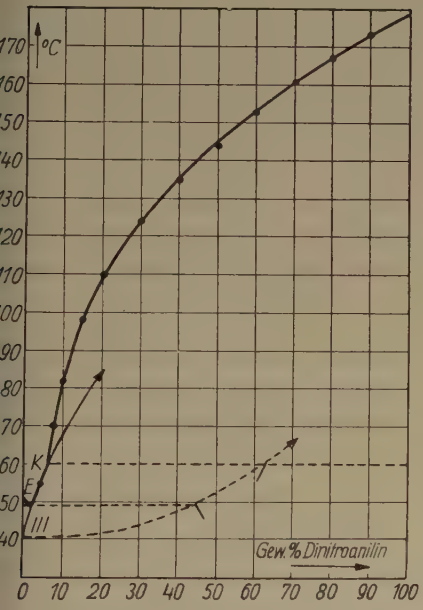


Abb. 9. 2,4-Dinitrochlorbenzol : 2,4-Dinitroanilin.

10. *2,4-Dinitrochlorbenzol* (C) : *2,4-Dinitrotoluol* (T) (Abb. 10). Diese beiden Substanzen zeigten

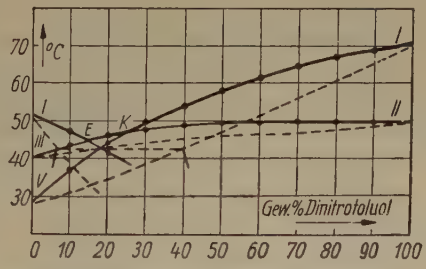


Abb. 10. 2,4-Dinitrochlorbenzol : 2,4-Dinitrotoluol.

von allen Paaren die engste Verwandtschaft. Es konnten zwei Mischkristallreihen vollständig realisiert werden. T I bildet mit C V und T II mit C III Mischkristalle. Außerdem existiert noch eine Reihe von C I ausgehend, die aber nur bis 20% verfolgt werden kann. Eigentümlich in dem System ist wieder das Auftreten einer stabilisierten Zwischenphase.[7] Zwischen 15 und 24% Gehalt T werden nämlich die Kristalle der C III = T II-Reihe stabil. Die erwähnten Mischkristallreihen schneiden sich also derart, daß das Eutektikum (Typ V) zwischen den stabilen Formen unter der Mischkristallreihe liegt, die von den beiden instabilen gebildet wird.

Gew.-% T	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp. T I = C V	28	37	45	50	54	58	61	64	67	69	71
T II = C III	40	44	46	48	49	50	50	50	50	50	50
C I	51	47	42								

Die Reihe T I = C V kann in allen Gemischen erhalten werden, indem man die unterkühlte Schmelze mit T impft bzw. Kontaktpräparate der Gemische mit T anfertigt. Mischkristalle der Reihe T II = C III kristallisieren träge und es dauert oft lang, bis spontane Kristallisation eintritt, besonders in T-armen Gemischen. Die Bestimmung der Punkte mit mehr als 50% Gehalt an T ist durch Umwandlung in T I erschwert, konnte jedoch bis zum Schmelzpunkt von reinem T II durchgeführt werden.

Im Kontaktpräparat kann man vor allem die nach Typus I isomorphe Mischkristallreihe T I = C V gut beobachten. Ein Kontaktpräparat mit erstarrtem T I und C als Schmelze zeigt unter dem kalten Mikroskop das isomorphe Durchwachsen der Mischzone und allmähliche Erstarren des reinen C in derselben Kristallart. Man kann nun an einem noch nicht vollständig erstarrten Präparat durch Kratzen am Deckglasrand C IV erzeugen, dessen Schnittpunkt gegen die T I-Reihe bei 33° liegt. Auf C IV bildet sich C II, dessen Schnittpunkt mit 37° bestimmt wurde. C I bildet sich häufig spontan auf C II oder wird durch Impfen erzeugt. C III entsteht nicht von selbst im Kontaktpräparat, obwohl seine Mischkristalle im Diagramm ein kurzes Stück stabil sind. Um den Typus IV, den C III mit T I bildet, zu sehen, läßt man am besten bei einem Kontaktpräparat an der Seite von C noch die Schmelze eines 30% T-haltigen Gemisches zufließen. Man schmilzt vollständig durch und legt kalt. Es kristallisiert einerseits sofort spontan T, nach einiger Zeit in dem Gemisch am Rande C III, welches auch die reine C-Schmelze in dieser Modifikation zum Erstarren bringt. Es kristallisiert nun auch die Mischzone gegen T hin in dieser Form aus, die bereits vorgewachsenen Kristalle der T-Reihe werden beim Erwärmen bis zur Konzentration des Umwandlungspunktes rückverwandelt. Bei 40° schmilzt das reine C III, anschließend Mischkristalle desselben Kristalltyps, deren Reste bei 47° unter Vorwachsen der T I-Mischkristalle verschwinden.

Zusammenfassung.

Die isomorphe Vertretbarkeit von H, OH, NH_2, CH_3 und Cl entsprechend dem *Grimm*schen Hydridverschiebungssatz wurde mit Hilfe der Mikromethoden von *A. Kofler* innerhalb der m-Dinitrobenzolgruppe geprüft.

Die Verwandtschaftsbeziehungen innerhalb dieser Gruppe erscheinen geringer als sie sonst im allgemeinen bei anderen Stoffgruppen mit denselben Substituenten beobachtet wurden. Bei den zehn untersuchten Systemen wurde in keinem Fall lückenlose Mischkristallbildung zwischen

den stabilen Modifikationen gefunden. Hingegen wurden drei lückenlose isodimorphe Mischkristallreihen festgestellt, von denen eine dem System 2,4-Dinitrochlorbenzol : 2,4-Dinitrobenzol und zwei dem System 2,4-Dinitrochlorbenzol : 2,4-Dinitrotoluol angehören. Letzteres System (Vertretung von Cl durch CH_3) zeigt daher in Übereinstimmung mit der isomorphen Vertretbarkeit bei anderen Stoffgruppen auch hier den höchsten beobachteten Verwandtschaftsgrad.

In drei Systemen treten stabilisierte Zwischenphasen auf. Ein besonders bevorzugter Strukturtypus tritt nicht in Erscheinung.

Die fünf untersuchten Stoffe sind di- oder polymorph.

2,4-Dinitrobenzol: I 91°, II 75°, III —.
2,4-Dinitrophenol: I 114°, II —.
2,4-Dinitroanilin: I 179°, II —.
2,4-Dinitrotoluol: I 71°, II 50°.
2,4-Dinitrochlorbenzol: I 51°, II 44°, III 40°, IV 35°, V 28°, VI 27° VII 22°.

Über die Konstitution der synthetischen und durch Äthanolyse aus dem Holz isolierbaren Ketole vom Typus des Oxypropio-guajacons.*

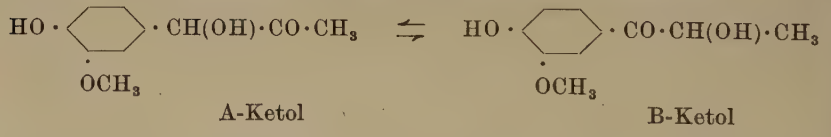
Von

A. Wacek und **I. Horak.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes.

(Eingelangt am 27. März 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Bei Äthanolyse von Fichtenholzlignin hat *H. Hibbert*[1] als vermutlichen Baustein des Lignins das α-Oxy-propio-guajacon in Form des Äthyläthers isoliert und die Vermutung ausgesprochen, daß zwischen diesem B-Ketol und dem entsprechenden A-Ketol (α-Oxy-α-guajacyl-aceton)



A-Ketol B-Ketol

ein Gleichgewicht besteht. Im Naturprodukt könnten beide Formen nebeneinander vorhanden sein, bezw. sehr leicht ineinander übergehen. Begründet wird diese Vermutung durch die schon vor längerer Zeit ausgeführten Arbeiten *K. v. Auwers*[2] über die Tautomerie solcher Ketole, in denen eine leichte Umlagerung des B-Ketols in das A-Ketol, allerdings beim Stammkörper, der keine Substituenten im Phenylkern trägt, festgestellt werden konnte. Die umgekehrte Umlagerung des A-Ketols in das B-Ketol gelang auf direktem Wege nicht. *H. Hibbert* hat über das α-Brom-propio-guajacon und die entsprechende Acetylverbindung das

* An die Redaktion der Berichte der dtsch. chem. Ges. am 11. Dezember 1944 eingesandt, kam diese Arbeit infolge der Kriegsereignisse nicht mehr zum Druck.

[1] *A. B. Cramer* und *H. Hibbert*, Amer. chem. Soc. **61**, 2204 (1939).

[2] *K. v. Auwers, H. Ludwig* und *A. Müller*, Liebigs Ann. Chem. **526**, 143 (1936).

B-Ketol hergestellt, die Identität des synthetischen Produktes mit dem durch Äthanolyse aus Holz gewonnenen festgestellt und daher dem Naturprodukt die Konstitution des B-Ketols zugeteilt. Die Acetylverbindung verseift er mit Bariumcarbonat. Nach den Untersuchungen *K. v. Auwers* lagert sich nun das Acetat des B-Ketols bei der Verseifung mit Bariumcarbonat in das A-Ketol um und ebenso wird auch freies B-Ketol bei längerem Kochen mit Bariumcarbonat in das A-Ketol umgelagert. Wird die Umwandlung des Bromids in der Weise vorgenommen, daß es statt mit Kaliumacetat mit Kaliumformiat umgesetzt wird, so erhält man, da der Formylester unbeständig ist und sich sofort verseift, gleich das entsprechende B-Ketol. In diesem Falle tritt also keine Umlagerung ein, was auf physikalischem Wege (Brechungsexponent) und auch durch Reduktion der Hydroxylgruppe von *K. v. Auwers* bewiesen wurde. Nach diesen Befunden war die Schlußfolgerung *H. Hibberts*, daß auch im Naturprodukt das B-Ketol vorliegt, eigentlich nicht zwingend und es wäre immerhin möglich gewesen, daß das Produkt, welches *Hibbert* in der Hand hatte, sich vom A-Ketol ableitet.

Aus dem kürzlich[3] hergestellten α-Brom-α-(acetyl-guajacyl)-aceton ist durch Umsetzung mit Kaliumacetat das Acetat der entsprechenden Oxyverbindung leicht zugänglich. Es ist eine, von dem von *Hibbert* gewonnenen Acetat verschiedene, kristallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 95°, während das *Hibbert*sche Acetat den Schmelzpunkt 122—123° hat. Bei Verseifung dieses Acetats wäre, falls dabei keine Umlagerung eintritt, das A-Ketol zu erwarten gewesen. Nach Verseifung mit Natriumäthylat erhielten wir ein destillierbares Ketol, das kristallisierte und den Schmelzpunkt 110° hatte und mit dem von *Hibbert* gewonnenen Ketol keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Auch das durch neuerliche Acetylierung daraus gewonnene Acetat hatte jetzt den Schmelzpunkt 122—123° und zeigte mit dem Acetat der *Hibbert*schen Verbindung keine Schmelzpunktserniedrigung. Diese Versuche schienen darauf hinzuweisen, daß die *Hibbert*sche Verbindung tatsächlich das B-Ketol darstellt, daß also bei Substitution des Phenylkerns mit einer p-ständigen, phenolischen Hydroxylgruppe im Gegensatz zu den Versuchen von *K. v. Auwers* die umgekehrte Umlagerung des A-Ketols in das in diesem Falle stabilere B-Ketol stattfindet, die dieser bei seinem Präparat nicht verwirklichen konnte. Bei unseren Versuchen mußte die Umlagerung in das B-Ketol entweder bei der Verseifung des Acetates oder bei der anschließenden Destillation (*K. v. Auwers* hat eine Umlagerung von B- in A-Ketol bei Destillation beobachtet) stattgefunden haben. Wir versuchten daher, das A-Ketol unter Vermeidung dieser beiden Vorgänge zu gewinnen. Bei der Rückacetylierung des verseiften α-(Acetyl-guajacyl)-α-acetoxy-acetons, das wir

[3] *A. v. Wacek*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 85 (1944).

als Rohprodukt ohne Destillation verwendeten, erhielten wir aber ebenfalls sofort das Acetat vom Schmelzpunkt 122°. Bei einem weiteren Versuch vermieden wir auch die Verseifung des Acetats und stellten das gewünschte A-Ketol durch direkte Umsetzung des Bromides mit Kaliumformiat her. Bei dieser Arbeitsweise erhält man nach den Untersuchungen von *K. v. Auwers* keine Umlagerung. Aber auch in diesem Falle ergab die Acetylierung des Ketols wieder das Acetat der *Hibbert*schen Verbindung vom Schmelzpunkt 122°. Alle diese Versuche sprechen dafür, daß bei Substitution des Phenylkerns mit einer Hydroxylgruppe in p-Stellung das A-Ketol überhaupt nicht beständig ist und sofort in das B-Ketol übergeht. Die *Hibbert*sche Annahme über die Konstitution seines durch Äthanolyse gewonnenen Bausteines, wie auch die Konstitution des synthetischen Bausteines, besteht also offenbar zu Recht. Allerdings ist der Rückschluß auf das Vorhandensein des B-Ketols schon im Naturprodukt nicht zwingend, da bei der Unbeständigkeit des A-Ketols bei den Äthanolysebedingungen eine Umlagerung in das B-Ketol sehr wahrscheinlich wäre.

Die ersten Versuche zur Isolierung des Bausteines hat *H. Hibbert*[4] mit dem entsprechenden Veratronderivat durchgeführt: Es war daher von Interesse, festzustellen, ob bei abgedeckter (verätherter) phenolischer Hydroxylgruppe die Verhältnisse ähnlich liegen oder ob in diesem Falle das A-Ketol vielleicht beständiger ist. Wir haben deshalb die beiden sich vom Veratrylderivat ableitenden Bromide, das α-Veratryl-α-bromaceton und das α-Brom-propio-veratron hergestellt und daraus durch Umsetzung mit Kaliumacetat die entsprechenden Ketolacetate.

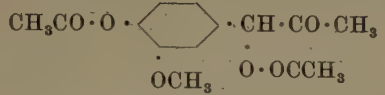
Das B-Ketolacetat stellte *H. Hibbert* als kristallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 65° her, die allerdings nach seinen Angaben vorerst als gelber Sirup anfällt und erst nach längerer Zeit kristallisierte. Bei der Umsetzung des entsprechenden Bromides direkt mit Kaliumacetat erhielten wir ein Öl, das uns bisher nicht kristallisierte. Ebenso erhielten wir bei längerer Kochung des Ketols mit Bariumcarbonat — bei der nach *K. v. Auwers* eine Umlagerung in das A-Ketol stattfinden sollte — und nachträglicher Acetylierung ein Öl, das ebenfalls nicht kristallisierte. Auch die Umsetzung des α-Veratryl-α-bromacetons mit Kaliumacetat ergab ein in den äußeren Eigenschaften vollkommen ähnliches Öl. Die Identität der verschiedenen Produkte ist hier infolge des Fehlens definierter, kristallisierter Verbindungen bezw. großer Kristallisationsträgheit schwieriger festzustellen und kann hier erst durch weitere Versuche Klarheit geschaffen werden.

---

[4] *A. B. Cramer, M. J. Hunter* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 509 (1939).

Experimenteller Teil.

Darstellung des α-(Acetyl-guajacyl)-α-acetoxy-acetons.



10 g schmelzpunktsreines α-(Acetyl-guajacyl)-α-bromaceton[3] werden in 50 ccm warmem Alkohol gelöst und eine warme Lösung von 4 g Kaliumacetat in 40 ccm Alkohol hinzugefügt. Die bald einsetzende Abscheidung des Kaliumbromids wird durch einstündiges Kochen am Rückflußkühler beendet, die Lösung noch heiß filtriert und über Nacht stehen gelassen. Nach Abfiltrieren wird im Vakuum eingeengt, wodurch noch weitere Kristalle erhalten werden. Aus Alkohol umkristallisiert (Lösungen lange stehen lassen.) 5 g (54% d. T.) Schmp. 95°.

$C_{14}H_{16}O_6$. Ber. C 60, 0, H 5, 71.
Gef. C 60, 37; 59, 89, H 5, 45; 5,51.

Verseifung des α-(Acetyl-guajacyl)-α-acetoxy-acetons.

3,5 g Natrium wurden in 57 ccm absolutem Alkohol gelöst, zu einer Lösung von 20 g Acetylverbindung in 250 ccm Alkohol hinzugefügt und dabei so weit gekühlt, daß die Temperatur 40° nicht übersteigt. Es tritt Rotfärbung auf. Ohne Berücksichtigung eines bei Abkühlung auftretenden gelben Niederschlags wird der Alkohol im Vakuum eingeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und solange Kohlensäure eingeleitet, bis sich das abscheidende zähe, dunkle Öl nicht mehr vermehrt. Dieses wird in warmem Äther aufgenommen und nach üblicher Aufarbeitung im Hochvakuum fraktioniert. Bei 0,02 bis 0,04 mm geht bei 137 bis 140° ein sehr zähes, gelbes Öl über, das nach dem Anreiben mit Alkohol kristallisiert. Aus Benzol und einigen Tropfen Petroläther, Schmp. 110°, ebenso Mischschmp. mit α-Oxy-propio-guajacon.

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 61, 22, H 6, 12.
Gef. C 61, 05; 61, 07, H 6, 12; 6, 16.

Aus der wäßrigen und ausgeätherten Lösung konnte durch Ansäuern mit Salzsäure und nochmaliges Ausäthern ein dunkler, mit einem Öl durchsetzter Rückstand gewonnen werden, der nach Auswaschen und Umkristallisieren mit Eisessig noch eine geringe Menge farbloser Kristalle von Schmp. 211 bis 212° ergab (C 59,02; 58,72, H 5,04; 5,05), die wegen Substanzmangel noch nicht näher untersucht wurden.

Mit p-Nitrophenylhydrazin (0,5 g) wird in essigsaurer Lösung aus dem α-Oxy-propio-guajacon (0,2 g) ein Phenylhydrazon erhalten. Aus Alkohol orangerote Kristalle. Schmp. 205 bis 207° (Zersetzung).

$C_{16}H_{17}O_5N_3$. Ber. C 58,00, H 5,14, N 12,69.
Gef. C 57,79; 57,86, H 5,00; 5,14, N 12,65.

Da bei der Destillation die Umlagerung von α-Guajacyl-α-oxy-aceton in α-Oxy-propio-guajacon stattgefunden haben konnte, wurde das rohe, nicht destillierte Verseifungsprodukt mit Pyridin und Essigsäureanhydrid acetyliert. Aus Alkohol Kristalle vom Schmp. 122° Mischschmp. mit α-Oxy-propio-guajacon-diacetat keine Depression.

Versuch zur Darstellung des α-Guajacyl-α-oxy-acetons aus α-Acetyl-guajacyl-α-brom-aceton über das Formiat.

Zu 6 g Bromid wurde eine Lösung von 3 g Kaliumformiat in 17 ccm siedendem, absoluten Methylalkohol gegossen und unter Rühren 15 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Nach Abtrennen des Kaliumbromids wird der Alkohol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen. Das abgeschiedene, zähe Öl wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und das Rohprodukt nach Abdestillieren von etwas Ameisensäure (im Vakuum) wie oben acetyliert. Es wurde das gleiche Acetat vom Schmp. 122° erhalten.

Darstellung des α-Oxy-propio-guajacons aus α-Brom-propio-guajacon über das Formiat.

Um sicher zu sein, daß das Acetat vom Schmp. 122° sich vom B-Ketol ableitet, wurde jetzt auch aus α-Brom-propio-guajacon das Acetat unter Vermeidung der Umsetzung mit Kaliumacetat mit Formiat und nachträglicher Acetylierung, wie eben beim α-Guajacyl-α-oxyaceton beschrieben, hergestellt. Auch hier wurde das nicht destillierte Rohprodukt acetyliert. Es wurde wieder das gleiche Acetat vom Schmp. 122° (Mischschmp.) erhalten.

Versuch zur Umlagerung des B-Ketols (α-Oxy-propio-guajacon) in das A-Ketol (α-Guajacyl-α-oxyaceton) durch Kochen mit Bariumcarbonat.

5 g α-Oxy-propio-guajacon wurden mit frischgefälltem Bariumcarbonat und 250 ccm Wasser versetzt und dann 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Bariumcarbonat mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Lösung ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Bicarbonat neutralisiert, mit Wasser kurz gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers

wurde das Rohprodukt acetyliert. Es wurde wieder das Acetat vom Schmp. 122° erhalten (Mischschmp.). Es war also keine Umlagerung eingetreten.

Versuche mit den entsprechenden Veratrylverbindungen.

Die entsprechenden Veratrylketone wurden in gleicher Weise wie die eben besprochenen Guajacylverbindungen aus den Bromiden hergestellt und zwar ebenfalls durch direkte Umsetzung mit Kaliumacetat einerseits und durch Umsetzung mit Kaliumformiat und nachträglicher Acetylierung des dabei entstehenden Ketols anderseits. Auch die Umlagerung des α-Oxy-propioveratrons (B-Ketol) in das α-Veratryl-α-oxy-aceton durch Kochen mit Bariumcarbonat wurde versucht. Sämtliche erhaltenen Acetate waren gelbe Öle, deren analytische Daten die der erwarteten Verbindungen waren, die aber nicht krystallisierten. Auch *Hibbert* gibt an, daß er das Acetat des Oxy-propio-veratrons als gelben Syrup erhielt, der erst nach langem Stehen kristallisierte.

Die elektrischen Elementarwellen.

Von

L. Flamm.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Wien.

Mit 25 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Überblick über die gewonnenen Ergebnisse.

In Erweiterung der Elektronentheorie wird eine neue Theorie der Elektrizität aufgestellt, *die Theorie der elektrischen Elementarfelder.* Es werden dabei als elektrische Elementarfelder die Quellenfelder der elektrischen Elementarladungen bezeichnet, welche als unteilbare und unzerstörbare Feldbausteine sich überlagern. Das elektrische Elementarfeld, mit *Maxwell*schen Spannungen und Massendichte behaftet, bedeutet eine besondere Form der Materie, welche leicht durchdringlich ist und Transversalwellen mit Lichtgeschwindigkeit längs der elektrischen Feldlinien fortpflanzt, die als elektrische Elementarwellen bezeichnet werden. Die Feldlinienröhren der elektrischen Elementarfelder zeigen ein analoges Verhalten wie schwingende Saiten, deren Differentialgleichung sie in voller Strenge genügen. Die elektrischen Feldlinien beschreiben bei diesen Schwingungen Bahnflächen, dabei ist der Vektor der Flächengeschwindigkeit der elektrischen Erregung die magnetische Feldstärke. Es hat demnach nur das elektrische Feld materielle Existenz, während das Magnetfeld bloß ein kinematisches Bestimmungsstück der elektrischen Feldlinien darstellt, analog wie die Geschwindigkeit bei der Bewegung eines Massenpunktes. Man hat es bei den Schwingungen der elektrischen Feldlinienröhren mit einer eigenartigen Linienmechanik an Stelle der Punktmechanik zu tun. Bei Auftreten einer elektrischen Elementarwelle tritt zum statischen elektrischen Elementarfeld ein transversales Zusatzfeld hinzu und durch die Bewegung der elektrischen Feldlinien auch ein transversales Magnetfeld. Diese beiden dynamischen Zusatzfelder stellen die uns bisher geläufige elektromagnetische Welle dar.

So bedeutet also die elektromagnetische Welle bloß einen Bestandteil einer unserer mechanischen Vorstellung geläufigeren Wellenart, der elektrischen Elementarwelle, die für die elektrischen Feldlinienröhren den Transversalwellen der schwingenden Saite vollkommen entspricht. Dieselben elektrischen Elementarwellen erweisen sich auch als der Mechanismus, durch den die Grundgesetze der *Maxwell*schen Elektrodynamik zustandegebracht werden. Nach einem solchen hatten schon *Maxwell* und andere, aber vergebens, gesucht. Auch der *Fresnel*sche Lichtäther als durchdringliche Substanz mit den Elastizitäts- und Trägheitseigenschaften eines festen Körpers erschließt sich unserem Verständnis völlig klar, wenn wir ihn als die Gesamtheit der elektrischen Elementarfelder deuten. Der in der Quantenmechanik auftretende Dualismus Korpuskel—Welle, dessen Ursache sich unserem Verständnis bisher entzog, erhält schließlich durch die Verbundenheit von Elementarladung und zugehörigem atomarem elektrischem Elementarfeld als Träger elektrischer Elementarwellen eine geeignete modellmäßige Deutung.

Die elektrischen Elementarwellen.

Wir gehen aus von *Faradays* Darstellung elektrischer und magnetischer Felder durch Feldlinien. Nach *Faradays* Vorstellungen treten auch Spannungen auf in diesen Feldern, eine Zugspannung in der Richtung der

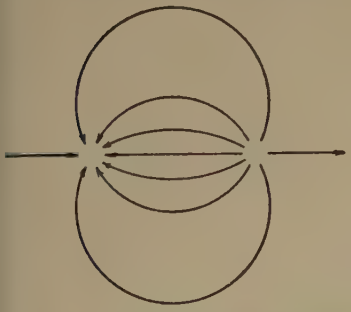


Abb. 1. Elektrisches Feld gleicher Ladungen von ungleichem Vorzeichen.

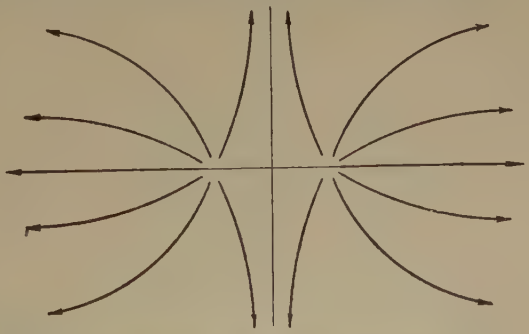


Abb. 2. Elektrisches Feld gleicher Ladungen von gleichem Vorzeichen.

Feldlinien, eine Druckspannung senkrecht zu ihnen. Sie vermitteln die Anziehung oder Abstoßung elektrischer Ladungen bzw. elektrischer Ströme, wie man den ersten vier Abbildungen entnehmen kann. Diese in den Feldern auftretenden Spannungen führen den Namen *Maxwell*sche Spannungen. Ihr Betrag ist gleich der Energiedichte des betreffenden Feldes.

Nach dem *Einstein*schen Äquivalentsatz von Energie und Masse

$$E = m\,c^2 \qquad (1)$$

unterscheiden sich Energie E und Masse m nur durch die Maßeinheit. Ihre Maßzahlen sind bloß um einen Faktor verschieden, der eine Potenz der Vakuumlichtgeschwindigkeit c ist. Nicht anders verhalten sich die Maßzahlen elektrischer oder magnetischer Größen im elektrostatischen und im elektromagnetischen Maßsystem. Daß Masse Energie bedeutet, ist heute wohl jedermann durch die Atombombe zur schrecklichen Gewißheit geworden. Die Äquivalenz dieser Größen bedeutet aber auch umgekehrt, daß jeder Energie Massenträgheit zukommt. Die Energiedichte der Felder hat demnach auch eine Massendichte derselben zur Folge. Mit seinen Spannungen und seiner Massendichte besitzt das Feld die Eigenschaften eines elastischen Mediums, nur daß ihm die Eigenschaft der Undurchdringlichkeit des festen Körpers abgeht, da sich die Felder superponieren. Aber transversale Wellen kann das Feld fortpflanzen wie ein fester Körper als Folge seiner Spannungen und seiner Trägheit.

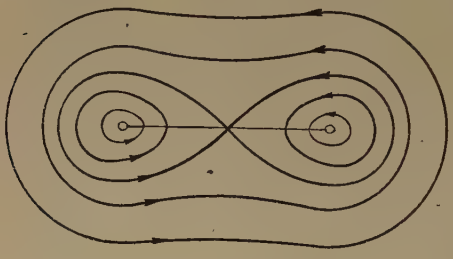


Abb. 3. Magnetfeld gleicher paralleler Ströme derselben Orientierung.

Nach der Elektronentheorie werden alle elektromagnetischen Erschei-

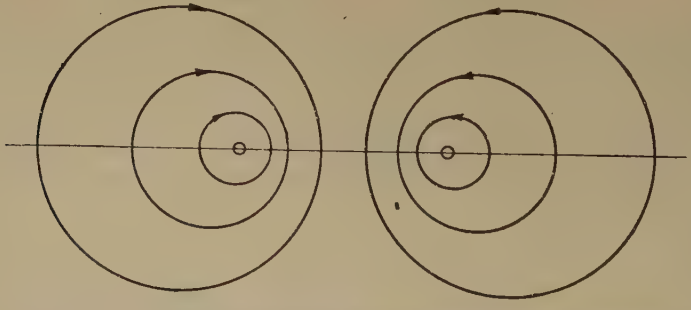


Abb. 4. Magnetfeld gleicher paralleler Ströme entgegengesetzter Orientierung.

nungen auf Elektronen und ihre Felder zurückgeführt. In zwangläufiger Erweiterung der Elektronentheorie muß man aber noch weiter voraussetzen, daß nicht nur jede Ladung aus elektrischen Elementarladungen sich aufbaut, sondern auch jedes elektrische Feld aus überlagerten elektrischen Elementarfeldern besteht. Und zwar bedeutet ein elektrisches Elementarfeld das zu einer elektrischen Elementarladung gehörige Quellenfeld. Jedes dieser elektrischen Elementarfelder muß als ein selbständiges elastisches Feldmedium betrachtet werden. Das Elementarfeld einer

positiven Elementarladung ist durch Abb. 5, das der negativen Elementarladung durch Abb. 6 dargestellt. Die Abb. 1 und 2 stellen resultierende Felder aus überlagerten elektrischen Elementarfeldern dar. Die Energie-

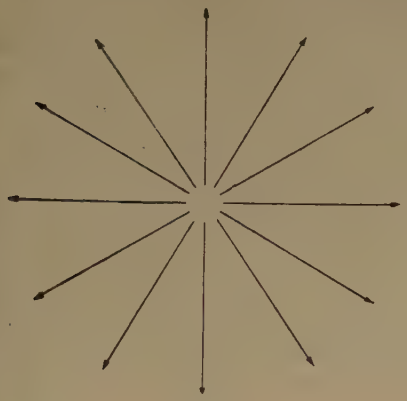


Abb. 5.

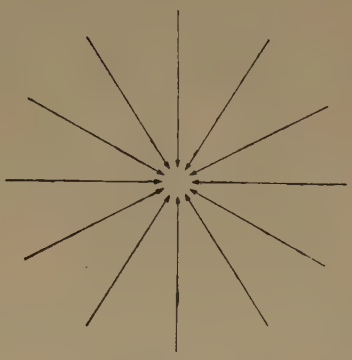


Abb. 6.

dichte des resultierenden Feldes ist an jeder Stelle die Summe aus den Energiedichten der Elementarfelder und aus einer wechselseitigen Energiedichte derselben, welche auch negativ sein kann. Trotz ihrer Brauchbarkeit zur Kräfteermittlung muß man dennoch den resultierenden Feldern eine rein formale Bedeutung zuschreiben, während man die elektrischen

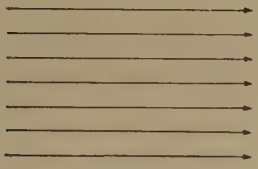


Abb. 7. Ungestörte D-Linien.

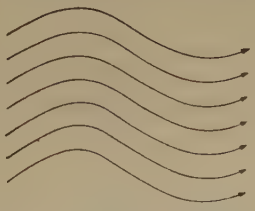


Abb. 8. Gestörte D-Linien.

Elementarfelder stets als die zugrunde liegende physikalische Realität anzusehen hat.

Weit weg vom Ladungszentrum, in Gebieten, deren Ausdehnung klein ist gegen den Abstand vom Ladungszentrum, kann das elektrische Elementarfeld als homogenes elektrisches Feld dargestellt werden, Abb. 7. In ihm sind die elektrischen Feldlinien parallele äquidistante Gerade. Nach *Faradays* Vorstellungen gleichen die Feldlinienröhren gespannten Gummischnüren oder Saiten, diese haben die Fähigkeit, transversale Wellen fortzupflanzen. Die gleiche Eigenschaft müssen die Feldlinienröhren haben.

Nur treten sie im homogenen elektrischen Elementarfeld nicht isoliert auf, sondern es folgt dicht aneinander gefügt Feldlinienröhre auf Feldlinienröhre. Wirken aber auf das ganze Feldlinienröhrenbündel Ver-

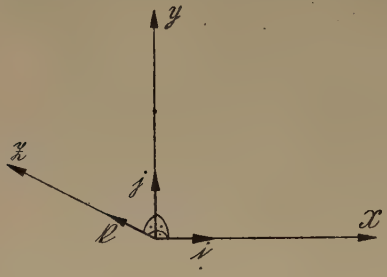


Abb. 9.

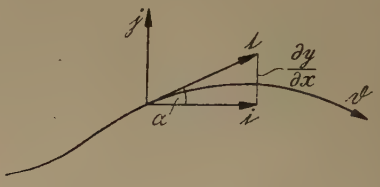


Abb. 10.

schiebungen oder Kräfte in kongruenter Weise ein, dann laufen ebene Wellen durch das elektrische Elementarfeld mit Wellenebenen senkrecht zu den Feldlinien, Abb. 8.

Wir wollen sie ebene elektrische Elementarwellen nennen. Insbesondere werden elektrische Elementarwellen in einem Gebiet eines homogenen elektrischen Elementarfeldes eben sein, wenn ihr Erregungszentrum in der Zentralladung des elektrischen Elementarfeldes gelegen war. Wir bedienen uns nunmehr der Koordinatendarstellung nach

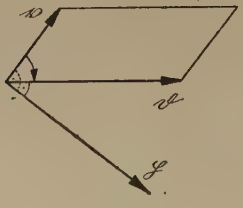


Abb. 11.

Abb. 12.

Abb. 9. Im homogenen, statischen elektrischen Elementarfeld, Abb. 7, kann man den Vektor der elektrischen Erregung $\mathfrak{D}$ durch die Formel

$$\mathfrak{D}^0 = D_0 \mathfrak{i} \tag{2}$$

darstellen, worin D_0 eine Konstante bedeutet. Haben die Wellenlinien der Abb. 8 die Gleichung

$$y = y(x, t) \tag{3}$$

mit der Richtungstangente

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial y}{\partial x}, \tag{4}$$

so lautet gemäß Abb. 10 die Formel für die elektrische Erregung

$$\mathfrak{D} = D_0 \mathfrak{t} \tag{5}$$

mit dem Tangentialvektor

$$\mathfrak{t} = \mathfrak{i} + \frac{\partial y}{\partial x}\mathfrak{j}; \qquad (6)$$

denn nur ein transversales elektrisches Zusatzfeld verbürgt die notwendige Erhaltung der Ladungsfreiheit.

Im Gegensatz zur bisherigen Elektrodynamik nehmen wir aber an, daß nur das elektrische Feld eine selbständige reale Existenz besitzt, nicht aber das magnetische Feld, welches bloß ein dynamisches Bestimmungsstück des elektrischen Feldes darstellt. Die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ ist demnach bestimmt als Vektor der Flächengeschwindigkeit des D-Vektors, was durch die Formel ausgedrückt wird (Abb. 11)

$$\mathfrak{H} = [\mathfrak{v}\,\mathfrak{D}]. \qquad (7)$$

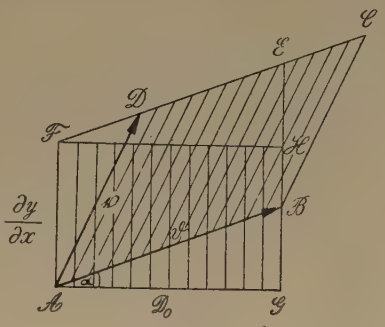


Abb. 13.

Die Orientierung des H-Vektors erfolgt nach der Seite des von $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{D}$ erzeugten Parallelogramms, von der aus gesehen die kürzeste Verdrehung der v-Richtung in die D-Richtung im Sinne von Abb. 12 die positive ist. Infolge der Flächengleichheit

$$ABCD = ABEF = AGHF$$

in Abb. 13 kann man statt (7) auch schreiben

$$\mathfrak{H} = -D_0 \frac{\partial y}{\partial t}\mathfrak{k}. \qquad (8)$$

Der Ausdruck $\frac{\partial y}{\partial t}$ bedeutet die Transversalgeschwindigkeit der D-Linien.

Wir greifen nun eine elektrische Feldlinienröhre heraus, der Einfachheit halber vom rechteckigen Querschnitt q, gemäß Abb. 14a. Wir betrachten immer nur Stücke der elektrischen Feldlinienröhre zwi-

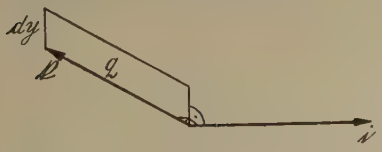


Abb. 14 a.

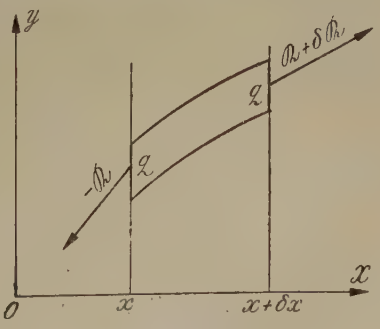


Abb. 14 b.

schen zwei XZ-Ebenen, wie in Abb. 14b gezeichnet. Dann kompensiert sich unter den Verhältnissen der Abb. 8 der Druck auf die Mantel-

fläche, so daß man nur die Kräfte auf den Schnittflächen vom Querschnitt q in Rechnung zu stellen hat. In dieser Hinsicht herrscht also Analogie zur üblichen Behandlung des Problems der schwingenden Saite. Im Gegensatz hiezu läßt sich aber die Berechnung der Schwingungen der elektrischen Feldlinienröhre in voller Strenge ohne jede Vernachlässigung durchführen.

Neben dem Tangentialvektor (6) an die D-Linie spielt auch deren Normalvektor

$$\mathfrak{s} = \mathfrak{j} - \frac{\partial y}{\partial x}\,\mathfrak{i} \tag{9}$$

gemäß Abb. 15 eine wichtige Rolle. Der Betrag der *Maxwell*schen Spannung ist, wie schon eingangs erwähnt, gleich der Energiedichte des

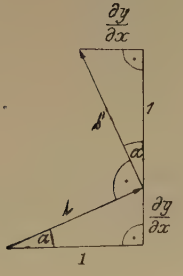


Abb. 15.

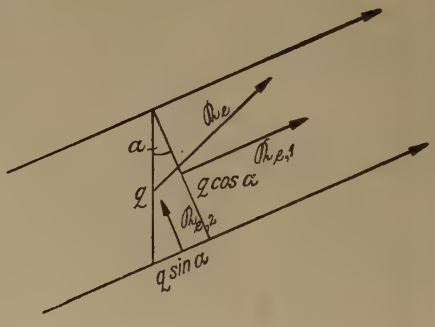


Abb. 16.

Feldes. Sie tritt als reine Zugspannung für senkrecht zu den Feldlinien, als reine Druckspannung für parallel zu den Feldlinien liegende Flächen auf. Man folgert sie daraus auch für anders orientierte Flächen. So hat man nach Abb. 16 die vom elektrischen Feld herrührende Kraft auf die Schnittfläche q in der aus der Elastizitätstheorie bekannten Weise nach der Formel zu berechnen

$$\mathfrak{R}_e = \mathfrak{R}_{e,1} + \mathfrak{R}_{e,2}.$$

Mittels der Energiedichte w_e des elektrischen Feldes berechnet man

$$\mathfrak{R}_{e,1} = w_e\, q \cos\alpha\ \mathfrak{t}_1,$$

$$\mathfrak{R}_{e,2} = w_e\, q \sin\alpha\ \mathfrak{s}_1,$$

wobei $\mathfrak{t}_1$ den Einheitsvektor in der Richtung von $\mathfrak{t}$ und $\mathfrak{s}_1$ den Einheitsvektor in der Richtung von $\mathfrak{s}$ bedeutet. Der Abb. 15 kann man entnehmen

$$\mathfrak{t}_1 = \mathfrak{t}\cos\alpha, \tag{10}$$

$$\mathfrak{s}_1 = \mathfrak{s}\cos\alpha. \tag{11}$$

Daraus folgt weiter

$$\mathfrak{R}_{e,1} = w_e\, q\, \mathrm{t} \cos^2 \alpha,$$

$$\mathfrak{R}_{e,2} = w_e\, q\, \mathfrak{s} \sin \alpha \cos \alpha$$

oder auch

$$\mathfrak{R}_{e,2} = w_e\, q\, \mathfrak{s}\, \mathrm{tg}\, \alpha \cos^2 \alpha.$$

So ergibt sich also

$$\mathfrak{R}_e = w_e q \cos^2 \alpha \left\{ \mathrm{t} + \frac{\partial y}{\partial x} \mathfrak{s} \right\}. \tag{12}$$

Für das magnetische Feld, das ja tangential zur Schnittfläche q liegt, ergibt sich, mittels der Energiedichte w_m des magnetischen Feldes, als Kraft auf die Schnittfläche q

$$\mathfrak{R}_m = - w_m\, q\, \mathrm{i}. \tag{13}$$

Mittels der Dielektrizitätskonstante ε berechnet man

$$w_e = \frac{D^2}{2\,\varepsilon} \tag{14}$$

und mittels der magnetischen Permeabilität μ

$$w_m = \frac{\mu\, H^2}{2}. \tag{15}$$

Nach (5) kann man für (14) auch schreiben

$$w_e = \frac{D_0^2}{2\,\varepsilon} (\mathrm{t}^2).$$

Man erhält so aus (12)

$$\mathfrak{R}_e = \frac{D_0^2}{2\,\varepsilon} (\mathrm{t}^2)\, q \cos^2 \alpha \left\{ \mathrm{t} + \frac{\partial y}{\partial x} \mathfrak{s} \right\}.$$

Nach (10) ist aber

$$(\mathrm{t}^2) \cos^2 \alpha = (\mathrm{t}_1^2) = 1,$$

so daß man schließlich bekommt

$$\mathfrak{R}_e = \frac{D_0^2}{2\,\varepsilon} q \left\{ \mathrm{t} + \frac{\partial y}{\partial x} \mathfrak{s} \right\}. \tag{16}$$

Nach (8) kann man für (15) auch schreiben

$$w_m = \frac{\mu\, D_0^2}{2} \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)^2,$$

so daß man für (13) schließlich erhält

$$\mathfrak{R}_m = - \frac{\mu\, D_0^2}{2}\, q \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)^2 \mathrm{i}. \tag{17}$$

Für die Gesamtkraft

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_e + \mathfrak{R}_m \tag{18}$$

auf die Schnittfläche q ergibt sich demnach

$$\mathfrak{R} = \frac{D_0^2\, q}{2\,\varepsilon} \left\{ \mathrm{t} + \frac{\partial y}{\partial x} \mathfrak{s} - \varepsilon\, \mu \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)^2 \mathrm{i} \right\}. \tag{19}$$

Für die in Abb. 14b um δx auseinander liegenden Schnittflächen hat man noch weiter zu berechnen

$$\delta \mathfrak{R} = \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial x} \delta x.$$

Das stellt die resultierende Kraft auf das herausgegriffene Stück der betrachteten elektrischen Feldlinienröhre dar, welche das Volumen $q \cdot \delta x$ hat. Für die Kraftdichte

$$\mathfrak{k} = \frac{\delta \mathfrak{R}}{q \, \delta x}$$

ergibt sich so die Formel

$$\mathfrak{k} = \frac{1}{q} \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial x}. \tag{20}$$

Aus (19) berechnet man

$$\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial x} = \frac{D_0^2 q}{2\varepsilon} \left\{ \frac{\partial \mathfrak{t}}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial x} + \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \mathfrak{z} - 2\varepsilon\mu \frac{\partial y}{\partial t} \frac{\partial^2 y}{\partial x \, \partial t} \mathfrak{i} \right\}. \tag{21}$$

Aus (6) folgt

$$\frac{\partial \mathfrak{t}}{\partial x} = \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \mathfrak{j}$$

und aus (9) ergibt sich

$$\frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial x} = - \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \mathfrak{i}.$$

Man findet mithin

$$\frac{\partial \mathfrak{t}}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial x} = \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \left\{ \mathfrak{j} - \frac{\partial y}{\partial x} \mathfrak{i} \right\}$$

oder kürzer geschrieben nach (9)

$$\frac{\partial \mathfrak{t}}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial x} = \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \mathfrak{z}.$$

Daher schreibt sich (21) einfacher

$$\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial x} = \frac{D_0^2 q}{\varepsilon} \left\{ \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \mathfrak{z} - \varepsilon\mu \frac{\partial y}{\partial t} \frac{\partial^2 y}{\partial x \, \partial t} \mathfrak{i} \right\}.$$

Aus (9) folgert man auch

$$\frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial t} = - \frac{\partial^2 y}{\partial t \, \partial x} \mathfrak{i}$$

und so ergibt sich für (20) schließlich die Darstellung

$$\mathfrak{k} = \frac{D_0^2}{\varepsilon} \left\{ \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \mathfrak{z} + \varepsilon\mu \frac{\partial y}{\partial t} \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial t} \right\}. \tag{22}$$

Die Formel für die Impulsdichte des elektromagnetischen Feldes schreibt sich

$$\mathfrak{g} = \mu [\mathfrak{D} \mathfrak{H}]. \tag{23}$$

und wird durch die Abb. 17 dargestellt. Zufolge (5) und (8) erhält man weiter

$$\mathfrak{g} = -\mu D_0^2 \frac{\partial y}{\partial t} [\mathfrak{t}\,\mathfrak{k}],$$

d. i.

$$\mathfrak{g} = \mu D_0^2 \frac{\partial y}{\partial t} [\mathfrak{k}\,\mathfrak{t}].$$

Aus (6) und (9) folgert man

$$[\mathfrak{k}\mathfrak{t}] = \mathfrak{s}, \tag{24}$$

so daß man kürzer schreibt

$$\mathfrak{g} = \mu D_0^2 \frac{\partial y}{\partial t} \mathfrak{s}. \tag{25}$$

Man folgert daraus

$$\frac{\partial \mathfrak{g}}{\partial t} = \mu D_0^2 \left\{ \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \mathfrak{s} + \frac{\partial y}{\partial t} \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial t} \right\}. \tag{26}$$

Die dynamische Grundgleichung des Feldes hat die einfache Gestalt

$$\frac{\partial \mathfrak{g}}{\partial t} = \mathfrak{k}. \tag{27}$$

Aus (22) und (26) folgt demnach

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \varepsilon \mu \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}. \tag{28}$$

Sie hat die Form der Differentialgleichung der schwingenden Saite. Ihr sind die Schwingungen der elektrischen Feldlinienröhren unterworfen. Es stellt der Ausdruck

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$$

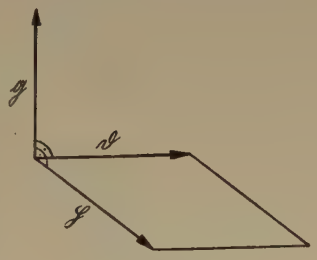


Abb. 17.

ein Maß für die Krümmung der D-Linien dar, während

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$

deren Transversalbeschleunigung bedeutet. Die Differentialgleichung (28) fordert Proportionalität zwischen diesen beiden Größen. Mittels der bekannten Formel

$$\varepsilon \mu = \frac{1}{c^2} \tag{29}$$

läßt sich (28) vollends in der Gestalt der Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \tag{30}$$

schreiben. Ihr zufolge laufen die Wellen längs der Feldlinienröhren mit der Lichtgeschwindigkeit c fort. Demnach haben also die elektrischen Elementarwellen die gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit wie die elektromagnetischen Wellen.

Differentialgleichung (30) hat die Lösung

$$y = f(x \mp ct), \tag{31}$$

worin f eine beliebige Funktion des Argumentes bedeutet. Man berechnet daraus

$$\frac{\partial y}{\partial x} = f'(x \mp ct),$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \mp c f'(x \mp ct).$$

Demzufolge ergeben die Gleichungen (5) und (6)

$$\mathfrak{D} = D_0 \mathfrak{i} + D_0 f'(x \mp ct)\, \mathfrak{j} \tag{32}$$

und Gleichung (8) liefert

$$\mathfrak{H} = \pm c D_0 f'(x \mp ct)\, \mathfrak{k}. \tag{33}$$

Durch die Gleichungen (32) und (33) ist das Feld der elektrischen Elementarwelle bestimmt.

Bezeichnen wir das zum homogenen elektrostatischen Elementarfeld (2) durch die elektrische Elementarwelle hinzutretende Zusatzfeld mit einem Stern, so erhält man

$$\mathfrak{D}^* = D_0 f'(x \mp ct)\, \mathfrak{j}, \tag{34}$$

$$\mathfrak{H}^* = \pm c D_0 f'(x \mp ct)\, \mathfrak{k}. \tag{35}$$

Man findet für dieses nach Formel (14)

$$w_e^* = \frac{D_0^2}{2\varepsilon} [f'(x \mp ct)]^2$$

und nach Formel (15)

$$w_m^* = \frac{\mu c^2 D_0^2}{2} [f'(x \mp ct)]^2.$$

Aus (29) folgt

$$w_e^* = w_m^*. \tag{36}$$

Die Formeln (34), (35) und (36) stellen aber nichts anderes als die bekannten Eigenschaften ebener elektromagnetischer Wellen dar. Diese sind somit das zum homogenen elektrostatischen Elementarfeld durch die ebene elektrische Elementarwelle hinzutretende Zusatzfeld. Im übrigen ist das elektrostatische Elementarfeld im allgemeinen durch andere elektrostatische Elementarfelder in seiner Wirkung nach außen kompensiert, so daß nur die elektromagnetische Welle zur Beobachtung kommt. So spielt also das elektrostatische Elementarfeld die Rolle eines verborgenen elektrischen Feldes der elektrischen Elementarwelle. Indem also das zu einer elektrischen Elementarladung zugehörige elektrostatische Elementarfeld die Fähigkeit besitzt, Wellen zu erzeugen, findet die von *E. Schrödinger* als Zentaurennatur bezeichnete Eigenschaft des Elektrons, Korpuskel und Welle zu sein, ihre natürliche Erklärung.

Die im voranstehenden entwickelte Theorie der Elektrizität, nach welcher das Magnetfeld keine selbständige physikalische Existenz besitzt, sondern bloß ein dynamisches Bestimmungsstück eines materieartigen elektrischen Feldes darstellt, liefert weiterhin auch die mechanische Begründung der *Maxwell*schen elektrodynamischen Grundgleichungen. Schon *Maxwell* selbst suchte eine mechanische Begründung mittels verborgener Friktionsrollen zu geben, *Boltzmann* ersann zu diesem Zwecke seine Bizyklemodelle, auch die *Hertz*sche Mechanik entsprang solchen Bestrebungen. Sie drangen aber alle zusammen nicht durch, da sie zu gekünstelt erschienen. Die elektrischen Elementarwellen liefern den natürlichen Mechanismus zur Begründung der *Maxwell*schen Gleichungen; es werden ja alle elektromagnetischen Wirkungen durch das Feld vermittelt. Das homogene elektrische Elementarfeld kann natürlich nur die *Maxwell*schen Gleichungen im strom- und ladungsfreien Raum liefern.

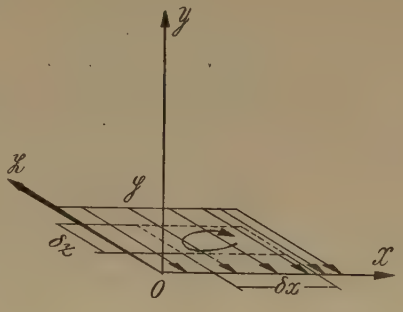


Abb. 18.

Man nennt ein magnetisches Feld $\mathfrak{H}$ dann ein Wirbelfeld, wenn beim Herumführen eines Magnetpoles auf einem geschlossenen Weg Arbeit gewonnen wird. Auch bei parallelen Feldlinien liegt ein Wirbelfeld vor, wenn sie inhomogen sind, wie bei dem in Abb. 18 dargestellten Magnetfeld. Als Maß seiner Wirbelstärke, Rotation, gilt die beim Umlaufen der Flächeneinheit mit dem Einheitspol gewonnene Arbeit. Diese bestimmt den Betrag eines Vektors, im vorliegenden Falle rot $\mathfrak{H}$, dessen Richtung normal steht zu derjenigen Stellung der Flächeneinheit, bei der die maximale Arbeit gewonnen wird, und zwar nach derjenigen Seite der Fläche orientiert, von der aus der Umlauf im Sinne der Abb. 12 positiv gesehen wird. Für das in Abb. 18 strichlierte Rechteck ergibt sich demnach

$$\operatorname{rot}\mathfrak{H} = \frac{H_z\,\delta z - \left(H_z + \frac{\partial H_z}{\partial x}\,\delta x\right)\delta z}{\delta x\,\delta z}\,\mathfrak{j},$$

d. i.

$$\operatorname{rot}\mathfrak{H} = -\frac{\partial H_z}{\partial x}\,\mathfrak{j}.$$

Aus (8) entnimmt man

$$H_z = -D_0\frac{\partial y}{\partial t}$$

und so ergibt sich

$$\operatorname{rot}\mathfrak{H} = D_0\frac{\partial^2 y}{\partial x\,\partial t}\,\mathfrak{j}. \qquad (37)$$

Andererseits erhält man aus (5) und (6)

$$\frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 y}{\partial t \partial x} \mathfrak{i}.$$

Nun ist aber

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x \partial t} = \frac{\partial^2 y}{\partial t \partial x},$$

und so folgt also

$$\operatorname{rot} \mathfrak{H} = \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t}, \qquad (\mathrm{I}_0)$$

Maxwells erste Hauptgleichung des elektromagnetischen Feldes für ein stromfreies Gebiet.

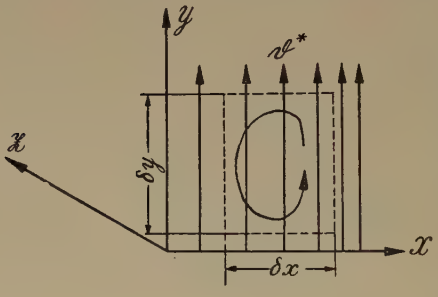


Abb. 19.

Ganz analog ermittelt man auch die Wirbel im elektrischen Felde. Hier ist das Maß der Wirbelstärke aber die beim Umlaufen der Flächeneinheit mit der Einheitsladung gewonnene Arbeit. Nur das transversale Zusatzfeld zum elektrostatischen Elementarfeld besitzt hier Wirbel und kann daher allein berücksichtigt werden. Für das in Abb. 19 strichlierte Rechteck ergibt sich demnach

$$\operatorname{rot} \mathfrak{D} = \frac{-D_y^* \delta y + \left(D_y^* + \frac{\partial D_y^*}{\partial x} \delta x \right) \delta y}{\delta x \, \delta y} \mathfrak{k},$$

d. i.

$$\operatorname{rot} \mathfrak{D} = \frac{\partial D_y^*}{\partial x} \mathfrak{k}.$$

Aus (2), (5) und (6) folgt

$$D_y^* = D_0 \frac{\partial y}{\partial x}$$

und so erhält man

$$\operatorname{rot} \mathfrak{D} = D_0 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \mathfrak{k}. \qquad (38)$$

Die Formel zeigt, daß die Krümmung der D-Linien die Wirbel hervorruft. Zufolge der Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \qquad (30)$$

kann man umformen zu

$$\operatorname{rot} \mathfrak{D} = \frac{1}{c^2} D_0 \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \mathfrak{k}.$$

Anderseits folgt aus (8)

$$\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = -D_0 \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \mathfrak{k}.$$

Auf diese Weise erhält man

$$\text{rot}\,\mathfrak{D} = -\frac{1}{c^2}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}, \qquad (\text{II}_0)$$

Maxwells zweite Hauptgleichung des elektromagnetischen Feldes. Sie stellt das *Faraday*sche Induktionsgesetz dar, welches demnach durch die elektrischen Elementarwellen zustande kommt, welche auf eine Krümmung der D-Linien mit Transversalbeschleunigung, also zeitlicher Änderung des Magnetfeldes reagieren und umgekehrt.

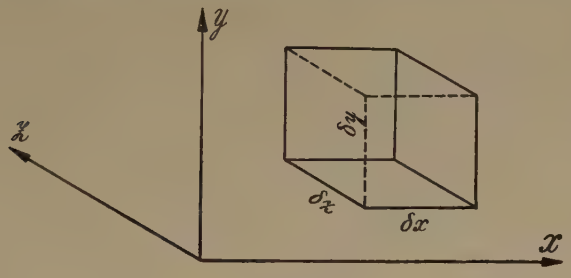


Abb. 20.

Die Anzahl der durch das Rechteck $\delta y\ \delta z$ hindurchtretenden D-Linien ist durch

$$D_x\,\delta y\,\delta z$$

gegeben. Diese treten in den in Abb. 20 gezeichneten Quader ein. Durch die, um δx verschobene, gegenüberliegende Rechtecksfläche tritt die Anzahl

$$\left(D_x + \frac{\partial D_x}{\partial x}\,\delta x\right)\delta y\,\delta z$$

wieder aus. Der Überschuß

$$\frac{\partial D_x}{\partial x}\,\delta x\,\delta y\,\delta z$$

bedeutet die im Quadervolumen $\delta x\,\delta y\,\delta z$ neu hinzutretenden D-Linien. Es ist demnach

$$\text{div}\,\mathfrak{D} = \frac{\partial D_x}{\partial x}, \qquad (39)$$

genannt Divergenz von $\mathfrak{D}$, die Quellergiebigkeit der Volumseinheit an D-Linien. Die erhaltene vereinfachte Formel gilt nur für den hier vorliegenden Spezialfall, daß das Feld bloß mit der einen räumlichen Variablen x variiert.

Nach den Formeln (5), (6) ergibt sich

$$D_x = D_0, \text{ (Konstante)},$$

so daß (39)

$$\text{div}\,\mathfrak{D} = 0 \qquad (\text{III}_0)$$

zur Folge hat. Auch sie gehört zu den *Maxwell*schen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes für ein ladungsfreies Gebiet.

Für das Magnetfeld gilt analog zu (39)

$$\operatorname{div} \mathfrak{H} = \frac{\partial H_x}{\partial x}.$$

Nach Gleichung (8) ist aber

$$H_x = 0$$

und so erhält man weiter

$$\operatorname{div} \mathfrak{H} = 0, \qquad (\mathrm{IV}_0)$$

noch eine *Maxwell*sche Gleichung des elektromagnetischen Feldes. Die erhaltenen Gleichungen (I_0), (II_0), (III_0) und (IV_0) stellen sämtliche *Maxwell*schen Differentialgleichungen der Elektrodynamik für ein strom- und ladungsfreies Gebiet dar[1].

Vor mehr als einem Jahrhundert konnte *Fresnel* mit einer mechanischen Wellentheorie des Lichtes große Erfolge erzielen. Er benötigte für die Ausbreitung des Lichtes ein hypothetisches, den ganzen Raum erfüllendes Medium, das er Lichtäther nannte, dem er die Elastizitäts- und Trägheitseigenschaften eines festen Körpers zuschreiben mußte, das aber der Bewegung der Himmelskörper keinen Widerstand entgegensetzen durfte. Solche Voraussetzungen erschienen den Zeitgenossen *Fresnels* zu widerspruchsvoll, als daß sie daran hätten glauben können. Indem wir aber nunmehr den *Fresnel*schen Lichtäther als die Gesamtheit der elektrischen Elementarfelder betrachten, fallen alle Widersprüche fort. Von diesem Gesichtspunkte aus ist es auch verständlich, daß man mittels der *Maxwell*schen Gleichungen nachher dieselben *Fresnel*schen Formeln für das Licht erhielt.

Die Schwierigkeiten für den *Fresnel*schen Lichtäther hatten sich nur daraus ergeben, daß man ihn aus nebeneinander liegenden Atomen aufgebaut sich vorstellte. Betrachtet man aber den *Fresnel*schen Lichtäther als Feldmaterie, die aus überlagerten elektrischen Elementarfeldern zusammengesetzt ist, so stellt seine Durchdringlichkeit keinen Widerspruch mehr dar. Als die atomaren Bestandteile des *Fresnel*schen Lichtäthers hat man im leeren Raum die elektrischen Elementarfelder anzusehen, welche in regelloser Orientierung sich überlagern, so daß im allgemeinen kein resultierendes elektrisches Feld zustande kommt. Diese durchdringliche Feldsubstanz besorgt aber die Fortpflanzung des Lichtes und vermittelt überhaupt alle elektromagnetischen Wirkungen durch seine Spannungen und seine Massenträgheit. Wie schon in *H. Weyl*s „Raum-Zeit-Materie" betont wird, kommt auch dem Feld die Eigenschaft der

[1] Bezüglich der verwendeten Einheiten und Formelgrößen vergleiche: *L. Flamm*, Algebraische Elektrodynamik. Wiener Ber. IIa, **144**, 243—261 (1935).

Materie zu, mit Kraft und Masse zu reagieren. Nur undurchdringlich ist die Feldmaterie nicht. Aber auch für die aus Korpuskeln aufgebaute Materie ist die Undurchdringlichkeit nur dann gewährleistet, wenn die wirkende Kraft eine begrenzte ist. Bei genügend großer aufgewendeter Energie ist auch die Korpuskelmaterie durchdringlich. Eintretende Kernreaktionen können aber bei einem solchen Prozeß bleibende Veränderungen nach sich ziehen. Eine wesentliche Eigenschaft jeder Materie ist es aber auch, daß man ihr an jeder Stelle einen bestimmten Bewegungszustand zuschreiben kann. In der Art, diesen zu messen, muß man aber bei Korpuskelmaterie und Feldmaterie verschieden verfahren. Während die Bewegung der Korpuskelmaterie durch die Geschwindigkeit von Bahnkurven beschreibenden Massenpunkten angegeben wird, ist die Bewegung der Feldmaterie analog durch die Bahnflächen von Feldlinien bestimmt. Die diesbezügliche Flächengeschwindigkeit für das elektrische Elementarfeld ist der zugehörige Vektor der magnetischen Feldstärke.

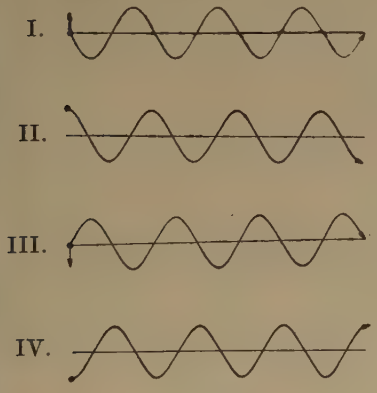


Abb. 21.

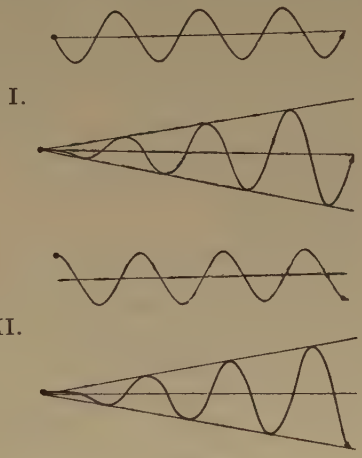


Abb. 22.

Der hier behandelte Stoff wurde vom Verfasser das erste Mal bereits in den folgenden Veröffentlichungen behandelt: „Der Mechanismus elektromagnetischer Wellen. I. Ebene Wellen. II. Kugelwellen“[2]. Die Begründung wird aber in der vorliegenden Abhandlung auf eine breitere Basis gestellt, vertieft und erweitert. Das unmittelbar Folgende gibt bloß die Resultate der in den ersten Veröffentlichungen durchgeführten Rechnungen an, woran sich aber wichtige Ergänzungen anschließen.

In der Umgebung der Zentralladung des elektrischen Elementarfeldes weisen die *D*-Linienröhren statt prismatischer oder zylindrischer Gestalt

[2] Wien. Ber. IIa, 1944. Erscheint aus kriegsbedingten Gründen verspätet.

eine Pyramiden- oder Kegelform auf. Sie verhalten sich elastisch und dynamisch wie eine unhomogene Saite. Ihr physikalisches Verhalten ist dennoch so beschaffen, daß sie transversale Wellen mit der konstanten Lichtgeschwindigkeit c weiterleiten. Doch bleibt dabei die Schwingungsamplitude nicht unverändert wie bei der homogenen Saite, sondern nimmt, von geringfügigen Abweichungen in unmittelbarster Nähe des Ladungszentrums abgesehen, proportional mit dem Zentralabstand zu. Man hat es also in diesen Genauigkeitsgrenzen mit Wellen konstanter Winkelamplitude zu tun.

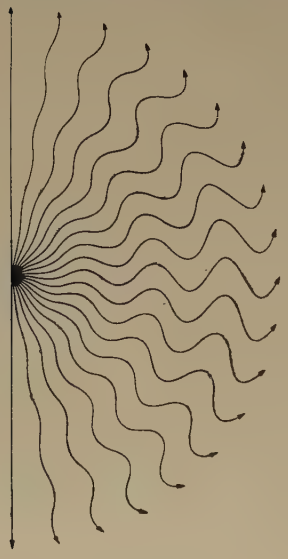


Abb. 23.

Abb. 21 zeigt den Zusammenhang zwischen den harmonischen Schwingungen eines punktförmigen Erregers und den entstehenden Wellen bei der homogenen Saite in vier um eine Viertelperiode verschobenen Phasen.

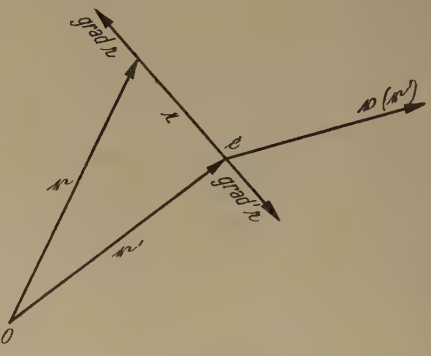


Abb. 24.

Abb. 22 zeigt zu zwei dieser Phasen die abgeänderte Welle in einer Feldlinie, die senkrecht zur Schwingungsrichtung des erregenden Elektrons sich erstreckt. Es ist bemerkenswert, daß das Feld unmittelbar am Zentrum die Bewegungen des Elektrons quasistatisch mitmacht, so daß sich das Anfangsstück der D-Linie parallel zu sich selbst starr mit dem Elektron mitbewegt.

Abb. 23 zeigt für eine Meridianebene durch die Schwingungsachse des Elektrons die in sämtlichen D-Linien auftretenden elektrischen Elementarwellen.

Das dynamische Zusatzfeld zu den statischen und stationären elektrischen Elementarfeldern genügt auch in diesem allgemeinen Falle den *Maxwell*schen Differentialgleichungen der Elektrodynamik für ein strom- und ladungsfreies Gebiet. Durch Hinzufügen der statischen und stationären Elementarfelder werden aber nunmehr diese Gleichungen abge-

ändert. Um dies zu zeigen, müssen zunächst die Differentialgleichungen der statischen und stationären Elementarfelder entwickelt werden.

Abb. 24. Die Ladung e mit dem Ortsvektor $\mathfrak{r}'$ erzeugt im Aufpunkt mit dem Ortsvektor $\mathfrak{r}$, der den Abstand

$$r = \sqrt{(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')^2} \tag{40}$$

besitzt, das Potential

$$V(\mathfrak{r}) = \frac{e}{4\pi r},$$

aus dem man die elektrische Erregung nach der Formel

$$\mathfrak{D}(\mathfrak{r}) = -\operatorname{grad} V(\mathfrak{r}) \tag{41}$$

berechnet. Wir setzen eine stationäre Strömung von Elementarladungen mit der Dichte

$$\varrho = \varrho(\mathfrak{r}')$$

und der Geschwindigkeit

$$\mathfrak{v} = \mathfrak{v}(\mathfrak{r}')$$

voraus, für die daher gilt

$$\operatorname{div}'\{\varrho\,\mathfrak{v}\} = 0. \tag{42}$$

Wir stellen die für ruhende Ladung geltende Formel des Potentials auch für die bewegte Ladung in Rechnung und setzen als Geschwindigkeit der elektrischen Feldlinien die momentane Geschwindigkeit des Ladungszentrums an, indem wir allen Einfluß der Bewegung auf den Verlauf der Feldlinien zum dynamischen Zusatzfeld zählen. Mittels

$$e = \varrho(\mathfrak{r}')\,dv'$$

und Integration über den ganzen Raum erhält man so für das skalare Potential

$$V(\mathfrak{r}) = \int \frac{\varrho(\mathfrak{r}')\,dv'}{4\pi r}. \tag{43}$$

Dieses ist die Lösung der Differentialgleichung

$$\Delta V = -\varrho,$$

die man auch schreiben kann

$$-\operatorname{div}\operatorname{grad} V = \varrho.$$

Nach (41) bedeutet dies

$$\operatorname{div}\mathfrak{D} = \varrho. \tag{44}$$

Aus (41) folgt außerdem

$$\frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} = 0 \tag{45}$$

und

$$\operatorname{rot}\mathfrak{D} = 0. \tag{46}$$

Die nach Abb. 24 mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}(\mathfrak{r}')$ sich bewegende Ladung e erzeugt nach Formel (7) ein Magnetfeld

$$\mathfrak{H}(\mathfrak{r}) = [\mathfrak{v}(\mathfrak{r}'), \mathfrak{D}(\mathfrak{r})].$$

Nach (41) erhält man so

$$\mathfrak{H}(\mathfrak{r}) = \left[\operatorname{grad} \frac{e}{4\pi r}, \mathfrak{v}(\mathfrak{r}')\right]$$

und weiter

$$\mathfrak{H}(\mathfrak{r}) = \operatorname{rot} \frac{e\,\mathfrak{v}(\mathfrak{r}')}{4\pi r}.$$

Man kann also schreiben

$$\mathfrak{H}(\mathfrak{r}) = \operatorname{rot} \mathfrak{A}(\mathfrak{r}) \tag{47}$$

mit dem Vektorpotential

$$\mathfrak{A}(\mathfrak{r}) = \frac{e\,\mathfrak{v}(\mathfrak{r}')}{4\pi r}.$$

Für die stationäre Strömung ist wieder

$$e = \varrho(\mathfrak{r}')\, dv'$$

einzuführen und über den ganzen Raum zu integrieren, wodurch man erhält

$$\mathfrak{A}(\mathfrak{r}) = \int \frac{\varrho(\mathfrak{r}')\,\mathfrak{v}(\mathfrak{r}')}{4\pi r}\, dv'. \tag{48}$$

Aus (47) folgert man unmittelbar

$$\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = 0 \tag{49}$$

und

$$\operatorname{div} \mathfrak{H} = 0. \tag{50}$$

Aus (48) erhält man

$$\operatorname{div} \mathfrak{A}(\mathfrak{r}) = \frac{1}{4\pi} \int \operatorname{div} \frac{\varrho(\mathfrak{r}')\,\mathfrak{v}(\mathfrak{r}')}{r}\, dv'.$$

Man kann umformen

$$\operatorname{div} \frac{\varrho(\mathfrak{r}')\,\mathfrak{v}(\mathfrak{r}')}{r} = \left(\operatorname{grad} \frac{1}{r}, \varrho(\mathfrak{r}')\,\mathfrak{v}(\mathfrak{r}')\right) = -\left(\operatorname{grad}' \frac{1}{r}, \varrho(\mathfrak{r}')\,\mathfrak{v}(\mathfrak{r}')\right)$$

und weiter

$$\operatorname{div} \frac{\varrho(\mathfrak{r}')\,\mathfrak{v}(\mathfrak{r}')}{r} = -\operatorname{div}' \frac{\varrho(\mathfrak{r}')\,\mathfrak{v}(\mathfrak{r}')}{r} + \frac{\operatorname{div}'\{\varrho(\mathfrak{r}')\,\mathfrak{v}(\mathfrak{r}')\}}{r}.$$

Nach (42) verschwindet der letzte Summand; daher ist

$$\operatorname{div} \mathfrak{A} \doteq -\frac{1}{4\pi} \int \operatorname{div}' \frac{\varrho(\mathfrak{r}')\,\mathfrak{v}(\mathfrak{r}')}{r}\, dv'. \tag{51}$$

Zwecks Anwendung des *Gauß*schen Integralsatzes

$$\int \operatorname{div}' \frac{\varrho(\mathfrak{r}')\,\mathfrak{v}(\mathfrak{r}')}{r}\, dv' = \oint \left(\frac{\varrho(\mathfrak{r}')\,\mathfrak{v}(\mathfrak{r}')}{r}\, df'\right)$$

muß man zunächst von dem in Abb. 25 dargestellten räumlichen Integrationsgebiet ausgehen, das nach außen durch die endliche Hülle H abgeschlossen ist und in dessen Innerem eine kleine Kugel k um die Unstetigkeitsstelle mit dem Ortsvektor $\mathfrak{r}$ herausgeschnitten ist. Für dieses kann man umformen

$$\operatorname{div}\mathfrak{A} = -\frac{1}{4\pi}\int_H \left(\frac{\varrho(\mathfrak{r}')\,\mathfrak{v}(\mathfrak{r}')}{r}\,df'\right) + \frac{1}{4\pi}\int_k (\varrho(\mathfrak{r}')\,\mathfrak{v}(\mathfrak{r}'), \operatorname{grad}' r)\,r\,d\omega.$$

Verläuft die stationäre Strömung der Elementarladungen nur im Endlichen, kommt sie also weder aus dem Unendlichen, noch geht sie wieder ins Unendliche hinaus, so konvergiert das erste Integral gegen Null, wenn man die Hülle H ins Unendliche hinausrücken läßt. Das zweite Integral konvergiert gegen Null, wenn man die Kugel k auf Null zusammenschrumpfen läßt. Der *Gaußsche* Integralsatz liefert so für den unbeschränkten unendlichen Raum gemäß (51)

$$\operatorname{div}\mathfrak{A} = 0. \tag{52}$$

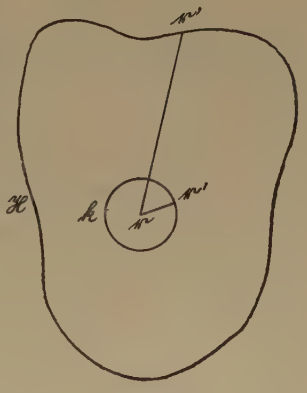


Abb. 25.

Der Ausdruck (48) ist Lösung der Differentialgleichung

$$\Delta\mathfrak{A} = -\varrho\,\mathfrak{v}.$$

Anderseits gilt

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{A} = \operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{A} - \Delta\mathfrak{A},$$

was sich wegen (52) zu

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{A} = -\Delta\,\mathfrak{A}$$

vereinfacht. Die Differentialgleichung des Vektorpotentials läßt sich also auch schreiben

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{A} = \varrho\,\mathfrak{v}$$

und bedeutet nach (47)

$$\operatorname{rot}\mathfrak{H} = \varrho\,\mathfrak{v}. \tag{53}$$

Für die statischen und stationären Elementarfelder gelten unter den gemachten Voraussetzungen daher die folgenden Differentialgleichungen:

Man hat nach (53) und (45)

$$\operatorname{rot}\mathfrak{H}^0 = \varrho\,\mathfrak{v}, \quad \frac{\partial\mathfrak{D}^0}{\partial t} = 0. \tag{I^0}$$

Nach (46) und (49) gilt

$$\operatorname{rot}\mathfrak{D}^0 = 0, \quad \frac{\partial\mathfrak{H}^0}{\partial t} = 0. \tag{II^0}$$

Es bedeutet (44)

$$\operatorname{div} \mathfrak{D}^0 = \varrho \tag{III^0}$$

und (50)

$$\operatorname{div} \mathfrak{H}^0 = 0. \tag{IV^0}$$

Wie schon oben gesagt wurde, genügt das dynamische Zusatzfeld auch im allgemeinen Falle den Differentialgleichungen

$$\operatorname{rot} \mathfrak{H}^* = \frac{\partial \mathfrak{D}^*}{\partial t}, \tag{I*}$$

$$\operatorname{rot} \mathfrak{D}^* = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathfrak{H}^*}{\partial t}, \tag{II*}$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{D}^* = 0, \tag{III*}$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{H}^* = 0. \tag{IV*}$$

Durch Addition der mit der gleichen römischen Ziffer bezeichneten Gleichungen erhält man für das Gesamtfeld

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{D}^0 + \mathfrak{D}^*, \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}^0 + \mathfrak{H}^* \tag{54}$$

das System von Differentialgleichungen

$$\operatorname{rot} \mathfrak{H} = \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} + \varrho \mathfrak{v}, \tag{I}$$

$$\operatorname{rot} \mathfrak{D} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}, \tag{II}$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{D} = \varrho, \tag{III}$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{H} = 0. \tag{IV}$$

Das sind gerade die Grundgleichungen der Elektronentheorie, welche mithin als Folgerung aus der entwickelten Theorie der elektrischen Elementarfelder abgeleitet werden konnte.

Die technische Ausführung der Abbildungen hat mein Assistent, Herr Dr. Ing. *Josef Tomiser* besorgt, der mich auch sonst bei der Drucklegung unterstützte.

Zur Polymerisation des Isosafrols und des Isoeugenolmethyläthers.

Von

M. Pailer.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 2. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Die Polymerisation des Isosafrols ist schon vielfach untersucht worden. Dabei wurden zwei kristallisierte dimere Verbindungen erhalten, die bei 92° und bei 146° schmelzen. *G. M. Robinson*[1] nahm für diese zwei Verbindungen die Formel der beiden isomeren 2,3; 6,7-Bis-methylendioxy-9,10-diäthylanthracen-dihydride-(9,10) (I) an, da sie bei der Kondensation des Veratrylalkohols mit Schwefelsäure Tetramethoxy-dihydro-anthracen erhalten hatte. Dieselbe Reaktion hatte vorher schon *H. J. Ewins*[2] beim Piperonylalkohol beobachten können. Gestärkt wurde die Ansicht *Robinsons* wohl durch eine Arbeit von *R. D. Haworth* und *C. R. Mavin*[3], die bei der Chromsäureoxydation des Di-isoeugenolmethyläthers 2, 3, 6, 7-Tetramethoxy-anthrachinon und eine Verbindung erhielten, die sie mit Vorbehalt für das 2, 3, 6, 7-Tetramethoxy-9-äthyl-anthron hielten. *A. Müller* und Mitarbeiter haben nun durch Abbau[4, 5] und Synthese[6] bewiesen, daß der dimere Isoeugenolmethyläther vom Schmp. 106° ein 5, 6-Dimethoxy-2-methyl-3-äthyl-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-hydrinden (II) ist. Die Bildung des Anthrachinonderivates ließ sich von *A. Müller*[7] durch nachträgliche Bildung aus einem Zwischenprodukt bei der Chromsäureoxydation erklären, während sich die für Tetramethoxyäthylanthron

---

[1] J. chem. Soc. London **107**, 267 (1915).
[2] J. chem. Soc. London **95**, 1485 (1909).
[3] J. chem. Soc. London **1931**, 1363.
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 692 (1942).
[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 891 (1942); **76**, 855, 1061 (1943); **77**, 6, 12, 325 (1944).
[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 343 (1944).
[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 159 (1944).

gehaltene Verbindung als ein methoxyliertes 2-Methyl-1-phenyl-indenon-(3) identifizieren ließ[8].

Ich konnte nun feststellen, daß sich bei der Polymerisation des Isoeugenolmethyläthers mit methylalkoholischer Salzsäure nach den Angaben von *Haworth* und *Mavin*, in sehr kleinen Mengen ein 2, 3, 6, 7-Tetramethoxy-9, 10-diäthyl-9, 10-dihydroanthracen vom Schmp. 211° bildet. Die Aufarbeitung nach der Polymerisation wurde abweichend von *Haworth* und *Mavin* so durchgeführt, daß das nach Vertreiben des Methanols verbleibende Öl im Vakuum bei 0,05 Torr fraktioniert wurde. Die Hauptmenge, die bei 160 bis 180° Luftbadtemperatur überging, gab, gelöst in Methanol, zuerst Abscheidung der Verbindung vom Schmp. 211° und nach längerem Stehen die Hydrindenverbindung vom Schmp. 106°. Dieses Ergebnis erscheint deshalb interessant, weil bisher meines Wissens bei der Untersuchung über die Polymerisation von Verbindungen mit einer Doppelbindung in Nachbarschaft zu einem Benzolkern Anthracenverbindungen wohl vermutet, aber nicht nachgewiesen wurden.

Bei der Destillation des Polymerisats des Isoeugenolmethyläthers im Vakuum ließ sich nach Abtrennen der Fraktion, die zwischen 160 bis 180° Luftbadtemp. überging, noch ein zweiter bei 190 bis 210° Luftbadtemp. destillierender Anteil gewinnen. Analysen und Molgewichtsbestimmung zeigten, daß es sich hiebei um eine, wahrscheinlich aber um mehrere trimere Verbindungen des Isoeugenolmethyläthers handelt.

Die Verbindung vom Schmp. 211° ließ sich auf synthetischem Wege leicht erhalten. Das 2, 3, 6, 7-Tetramethoxy-9, 10-diäthylanthracen, das nach *Müller* und Mitarbeitern[4] hergestellt worden war, wurde mit Natrium und Amylalkohol reduziert. Dabei schied sich nach dem Erkalten und Zusatz von Wasser die Verbindung in schönen weißen Nadeln aus. Nachdem abgesaugt worden war, wurde der Amylalkohol eingedampft und der Rückstand aus Methanol umgelöst. So wurde die zweite isomere Verbindung erhalten, die Schmp. 158 bis 160° hatte. Beide Verbindungen ließen sich durch Kochen mit Chinon in Xylol zum 2, 3, 6, 7-Tetramethoxy-9, 10-diäthylanthracen dehydrieren.

Durch Anwendung der Versuchsbedingungen, wie sie zur Bildung des dimeren Isosafrols vom Schmp. 146° führen[9], auf den Isoeugenolmethyläther, nämlich 6-stündiges Erhitzen der Verbindung mit 10-normaler äthanolischer HCl im Einschlußrohr auf 160°, war möglicherweise eine Steigerung der Ausbeute an Anthracenverbindung zu erwarten, vor allem dann, wenn die Annahme *Robinsons* richtig war. Es zeigte sich aber, daß bei der Aufarbeitung solcher Versuche und Nachmethylierung der teilweise gespaltenen Methyläther mit Dimethylsulfat und KOH, das ölige

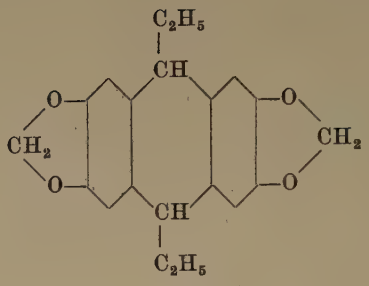
[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1119 (1943).
[9] Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 856 (1890).

Polymerisat in Alkohol keine Kristallabscheidung gab. Auch nachdem im Hochvakuum fraktioniert worden war, gab der den dimeren Verbindungen entsprechende Anteil in Methanol gelöst keine Kristalle. Schließlich wurde das Öl zur Dehydrierung der eventuell in kleinsten Mengen vorhandenen Dihydroanthracenverbindungen zu dem entsprechenden Anthracenderivat, welches weit schwerer löslich ist und sich daher besser abscheiden läßt, mit Chinon in Xylol gekocht. Nach der Aufarbeitung gab das wiedergewonnene Öl keinerlei Kristalle. Somit erscheint es äußerst unwahrscheinlich, daß sich bei der Polymerisation des Isosafrols unter den angegebenen Bedingungen Anthracenverbindungen in größerer Menge als in Spuren bilden. Diese Ansicht wird noch dadurch gestützt, daß die dimere Verbindung des Isosafrols vom Schmp. 146° unter denselben Versuchsbedingungen, unter denen die beiden Tetramethoxy-9, 10-diäthyl-9, 10-dihydroanthracene sich leicht zum Tetramethoxy-9, 10-diäthylanthracen dehydrieren lassen, nicht dehydriert und immer unverändert zurückgewonnen wird. Beim Versuch, durch halbstündiges Erhitzen mit Schwefel auf 180 bis 200° zu dehydrieren, trat völlige Zersetzung ein. Mit Palladium wurde die Verbindung ebenfalls 1 Stunde auf 200 bis 250° erhitzt, wobei neben etwas Zersetzungsprodukten nur Ausgangsmaterial erhalten wurde.

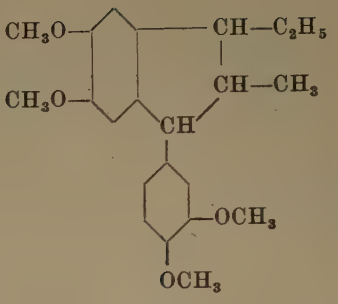
Bei der Darstellung der dimeren Verbindung des Isosafrols durch Polymerisation in 10-normaler äthanolischer HCl bei 160° im Einschlußrohr zeigte sich bei der Untersuchung der den dimeren Verbindungen entsprechenden Fraktion nach der Destillation im Hochvakuum, daß nur ein Teil davon durch Umlösen aus Äthanol kristallisiert, während der Hauptteil aus der Mutterlauge als Öl zurückgewonnen werden kann. Dieses Öl zeigt bei der katalytischen Hydrierung eine Wasserstoffaufnahme, die bei einer Bruttozusammensetzung $C_{20}H_{20}O_4$ einem Anteil von 38% ungesättigter Verbindung entspricht. Bei vorsichtiger Oxydation dieses Verbindungsgemisches mit $KMnO_4$ in Aceton wurde neben Piperonylsäure bei der Destillation des neutralen Anteiles bei 0,01 Torr ein zwischen 100 bis 120° übergehendes Öl abgetrennt. Die Hauptmenge, scheinbar unverändertes Ausgangsmaterial, ging bei 170 bis 180° Luftbadtemp. über. Die niedere Fraktion gab fast in quantitativer Ausbeute ein Semicarbazon vom Schmp. 204°. Diese Verbindung gab mit dem Semicarbazon des α-(3, 4-Methylendioxy-phenyl)-n-propylmethylketons (III) im Gemisch keine Schmelzpunktsdepression. Es wurde dieses analog dem α-(p-Methoxyphenyl)-n-propylmethylketon[10] durch Kondensation von Methyl-(3, 4-methylendioxybenzyl)-keton mit C_2H_5J in Natriumäthylatlösung hergestellt. Es handelt sich also bei dem ungesättigten Anteil des Öles um die Verbindung der Formel IV.

---

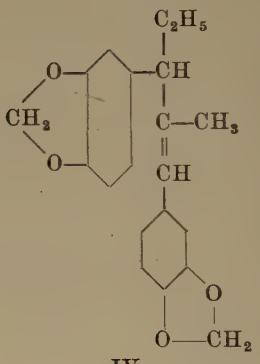
[10] *G. D. Goodall* und *R. D. Haworth*, J. chem. Soc. London **1930**, 2486.



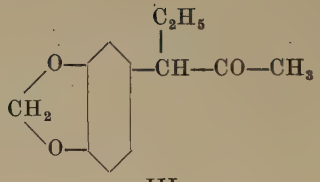
I



II



IV



III

Experimenteller Teil.

Polymerisation des Isoeugenolmethyläthers.

8,45 g Isoeugenolmethyläther wurden mit 160 ccm 5-normaler methylalkoholischer HCl 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde der Methylalkohol bei 12 Torr vertrieben und der Rückstand mit viel Äther und Wasser geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde durch Schütteln mit verdünnter NaOH entsäuert, mit Kochsalz getrocknet und eingedampft. Der nunmehr bleibende Rückstand ließ sich bei der Destillation bei 0,005 Torr in 2 Fraktionen trennen. Die Hauptmenge ging zwischen 160 bis 180° Luftbadtemp. über (7,21 g), der Rest (1,22 g) zwischen 190 bis 210° Luftbadtemp.

Die höhere Fraktion ist ein gelbes Öl, das glasig erstarrt. Nach der Molekulargewichtsbestimmung und der Analyse handelt es sich um eine oder mehrere trimere Verbindungen.

$C_{33}H_{42}O_6$ Ber. C 74,16, H 7,87 Gef. C 74,17, H 7,97.
0,2147 g Sbst. in 17,472 g Benzol, $\Delta = 0{,}117°$.
Mol.-Gew.: Ber. 534, Gef. 521.

Die niedere Fraktion der Hochvakuumdestillation wurde in 60 ccm Methanol in der Wärme gelöst und die Lösung ganz langsam erkalten

gelassen. Nach einigen Stunden schieden sich schöne glasige Kristalle ab. Diese wurden abgetrennt, mit Methanol gewaschen, aus Methanol umgelöst und im Vakuum bei 160° Luftbadtemp. und 0,005 Torr sublimiert. Die Verbindung hatte dann Schmp. 211°. Ausbeute 5,6 mg. Nach längerem Stehen schied sich dann aus der Mutterlauge die Verbindung vom Schmp. 104 bis 106° aus.

Polymerisation des Isoeugenolmethyläthers mit HCl im Einschlußrohr bei 160°.

5,4 g Isoeugenolmethyläther wurden mit 5,4 ccm 10-normaler äthylalkoholischer HCl im Einschlußrohr 6 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Wasser und Äther geschüttelt und hierauf die Ätherlösung bis zur Entfernung der phenolischen Bestandteile mit 10%iger KOH ausgeschüttelt. Durch Ansäuern und Ausäthern der alkalischen Lösung wurde so ein dunkles Öl erhalten, das mit 5 g Dimethylsulfat und 10%iger KOH in der üblichen Weise methyliert wurde. Das Methylierungsprodukt wurde mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit der bei der ersten Ausschüttelung erhaltenen vereinigt. Der Äther wurde mit NaCl getrocknet, abgedampft und der ölige Rückstand in 20 ccm Methanol gelöst. Da nach einigen Tagen keine Kristallabscheidung erfolgt war, wurde der Alkohol im Vakuum vertrieben und der Rückstand bei 0,01 Torr destilliert. Bei 170 bis 190° Luftbadtemp. gingen 1,35 g eines Öles über. Auch dieses Öl gab beim Lösen in 10 ccm Methanol keine Kristalle. Nun wurde nochmals im Vakuum zur Trockene gebracht und der Rückstand mit 1 g Chinon in 10 ccm Xylol gelöst und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Xylollösung wurde zur Reduktion des unverbrauchten Chinons mit schwefliger Säure geschüttelt, hierauf mit Äther verdünnt und, nachdem die wässerige Schicht abgetrennt worden war, mit verdünnter KOH ausgeschüttelt. Äther und Xylol wurden abgedampft und der Rückstand in 10 ccm Methanol gelöst. Kristallabscheidung konnte nicht beobachtet werden.

Reduktion des 2, 3, 6, 7-Tetramethoxy-9, 10-diäthylanthracens zu den entsprechenden 9, 10-Dihydroverbindungen.

2 g Tetramethoxydiäthylanthracen wurden in 50 ccm Amylalkohol in der Hitze gelöst und in kleinen Portionen 3,5 g Natrium eingetragen. Nach beendeter Reduktion wurde die erkaltete Lösung mit Eiswasser versetzt, gut durchgeschüttelt und 1 Stunde in Eiswasser stehen gelassen. Dabei schieden sich schöne weiße, feine nadelige Kristalle ab. Ohne vom Wasser abzutrennen wurde abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus Methanol umgelöst. Die so gereinigte Verbindung ging bei der Subli-

mation bei 0,005 Torr und 170° Luftbadtemp. schön über und hinterließ nur wenig eines schwarzen Rückstandes. Der Schmelzpunkt sowie der Mischschmelzpunkt mit der aus dem Polymerisat abgetrennten Verbindung von Schmp. 211° lag ebenfalls bei 211°. Ausbeute 0,55 g.

$C_{22}H_{28}O_4$ Ber. C 74,16, H 7,87 Gef. C 74,31, H 7,93.

Der Amylalkohol wurde im Vakuum abgedampft und der Rückstand aus Methanol umgelöst. Die so erhaltene Verbindung wurde bei 0,005 Torr und 150 bis 170° Luftbadtemp. destilliert und nochmals aus Methanol umkristallisiert. Sie hatte dann Schmp. 158 bis 160°. Ausbeute 0,95 g. Aus der Mutterlauge läßt sich weitere Verbindung von geringerer Reinheit durch Einengen isolieren.

$C_{22}H_{28}O_4$ Ber. C 74,16, H 7,87 Gef. C 74,17, H 7,69.

Dehydrierung der beiden Tetramethoxy-9, 10-diäthyl-9, 10-dihydroanthracene vom Schmp. 158 bis 160° und vom Schmp. 211° mit Chinon.

0,07 g der Verbindung wurden mit 0,05 g Chinon in 2 ccm Xylol am Rückflußkühler 2 Stunden gekocht. Dann wurde mit schwefliger Säure das überschüssige Chinon reduziert und die Xylollösung mit Benzol aufgenommen. Nachdem das Benzol mit verdünnter KOH ausgeschüttelt worden war, wurde es mit NaCl getrocknet und im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wurde mit Äther gewaschen und abgesaugt. Schmp. 248 bis 250°. (*A. Müller* und Mitarbeiter geben 239° an.) Ausbeute fast quantitativ.

Polymerisation des Isosafrols.

10,2 g Isosafrol wurden mit 10 ccm 10-normaler äthylalkoholischer HCl im Einschlußrohr 6 Stunden auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit verdünnter Lauge erschöpfend ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des mit Kochsalz getrockneten Äthers hinterblieb ein dunkles Öl, das bei 0,001 Torr fraktioniert wurde. Bis 140° Luftbadtemp. wurden 0,7 g Vorlauf abgetrennt und hierauf bei 170 bis 190° die Hauptmenge (6,6 g) übergetrieben. Von dem restlichen Teil ließen sich noch 2,25 g zwischen 220 bis 250° Luftbadtemp. destillieren.

Die Hauptmenge wurde in 80 ccm Äthanol gelöst und im Eisschrank der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und aus Propanol umgelöst. So wurden 1,78 g dimere Verbindung vom Schmp. 143° erhalten, die nach nochmaligem Umlösen aus Propanol schließlich Schmp. 146° hatte.

Die äthanolische Mutterlauge wurde eingedampft und der ölige Rückstand bei 0,01 Torr destilliert.

Mikrohydrierung des Öles nach *Burger* und *Bretschneider*.

16 mg Subst. 5 mg Pd. 5 ccm Eisessig.

Verbr. 408 cmm (0°, 760 mm).

$C_{20}H_{20}O_4$ Ber. 1106 cmm (0°, 760 mm).

$C_{20}H_{20}O_4$ Ber. C 74,07, H 6,17 Gef. C 74,42, H 6,20.

Oxydation der öligen Fraktion mit $KMnO_4$.

1,55 g des öligen Gemisches wurden in 100 ccm Aceton gelöst und mit 0,75 g feinst gepulvertem $KMnO_4$ unter gutem Rühren im Verlaufe von 5 Stunden versetzt. Nach dieser Zeit wurde das Rühren unterbrochen und die Acetonlösung weitere 5 Stunden bei 18° stehen gelassen. Das Aceton wurde hierauf, nachdem der Braunstein mit schwefliger Säure in Lösung gebracht worden war, im Vakuum abgedampft und die bleibende wässerige Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Durch Ausschütteln mit 5%iger Sodalösung wurde der Äther von sauren Bestandteilen befreit. Die Sodalösung gab beim Ansäuern und Ausäthern 0,08 g einer Säure, die bei der Destillation bei 1 Torr und 120° Luftbadtemp. überging und nach einmaligem Umlösen aus Äthanol Schmp. 229° hatte. Die Mischprobe mit Piperonylsäure gab keine Schmelzpunktsdepression.

Die mit Sodalösung ausgeschüttelte Ätherlösung wurde mit NaCl getrocknet und abgedampft. Der Abdampfrückstand wurde bei 0,01 Torr destilliert, wobei 0,11 g bis 120° Luftbadtemp. und die Hauptmenge bei 170 bis 180° überging. Die niedere Fraktion wurde in 2 ccm Methanol gelöst und mit 0,07 g Semicarbazidhydrochlorid und 0,07 g Na-Acetat in sehr wenig Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und aus Äthanol umgelöst. Ausbeute 0,1 g. Schmp. 204°.

Synthese des α-(3, 4-Methylendioxy-phenyl-)-n-propyl-methylketons (III).

1 g Piperonylaceton wurde mit 1 g C_2H_5J und 0,17 g Na, das in 5 ccm Äthanol abs. gelöst worden war, 14 Stunden am Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der mit NaCl getrocknete Äther wurde abgedampft und der Rückstand bei 0,01 Torr destilliert. Bei 100 bis 120° Luftbadtemp. ging ein Öl über (0,98 g). Dieses wurde in der üblichen Weise in das Semicarbazon übergeführt, welches einmal aus Äthanol umgelöst Schmp. 204° hatte. Das Semicarbazon gab mit dem bei der $KMnO_4$-Oxydation erhaltenen im Gemisch keine Schmelzpunktsdepression.

Über einige O-alkylierte Derivate des 4-Oxy-3-methoxy-benzylamins.

Von

G. Kubiczek, M. Pohl und A. Smahel.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 2. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Im Zuge verschiedener Arbeiten, über die erst zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden soll, stellten wir eine Reihe von Verbindungen her, die an und für sich pharmakologisch nicht ohne Interesse sein dürften und darüber hinaus gewisse Unklarheiten in der Literatur, soweit es sich um bereits beschriebene Körper handelt, beseitigen. Ferner haben wir für manche Stoffe recht einfache Wege mit durchaus befriedigenden Ausbeuten gefunden und konnten zeigen, daß die von uns ausschließlich verwendeten Alkylbromide, in den angeführten Fällen, den Jodiden, deren Bereitung gewöhnlich etwas umständlicher ist, in keiner Weise unterlegen sind.

Wir setzten stets Vanillin-Kalium (I) mit dem entsprechenden Alkylbromid (BrR) in absolut äthylalkoholischer Lösung um. Verwendet wurden n-Propylbromid, iso-Propylbromid, n-Butylbromid, iso-Butylbromid, iso-Amylbromid und n-Oktylbromid. Diese Bromide wurden durch Umsetzung des entsprechenden Alkohols mit Phosphortribromid dargestellt, da die in der Literatur angeführten Bereitungsmethoden aus HBr und Alkohol fast durchwegs unbefriedigende Ausbeuten lieferten. Wir wichen hiervon nur im Falle des n-Propylbromids ab, das wir in 56%iger Ausbeute durch Erhitzen des Alkohols mit Kaliumbromid und Schwefelsäure, entsprechend dem Äthylbromid,[1] erhielten.

Die hierbei entstehenden O-alkylierten Vanilline (II) sind eindeutig nur im Falle der beiden Propyläther beschrieben,[2] während Butyl-[3] und

[1] *L. Gattermann*, Die Praxis des organischen Chemikers, S. 86. 1933.

[2] *R. Dickinson, I. Heilbron* und *F. Irving*, J. chem. Soc. London **1927**, 1888.

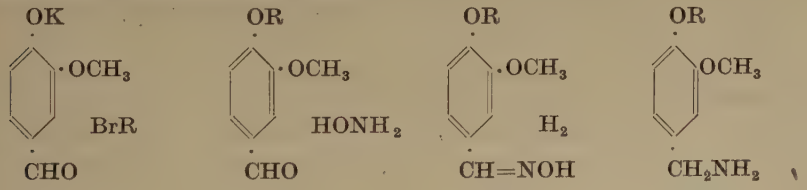
[3] *J. Böeseken* und *J. Greup*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **58**, 528 (1939).

Amyläther[4] hinsichtlich der Konstitution der aliphatischen Reste Unsicherheit zulassen. Der von uns dargestellte Oktyläther ist völlig unbekannt. Zur Charakterisierung dieser Äther haben wir die p-Nitrophenylhydrazone bereitet, die ausgezeichnet kristallisierende Verbindungen darstellen, untereinander deutlich verschieden sind und scharfe Schmelzpunkte geben.

Die erhaltenen O-Alkyläther des Vanillins wurden mit Hydroxylamin in der gewohnten Weise in die Oxime (III) übergeführt, die ebenfalls gut kristallisierte Verbindungen sind. Von diesen ist bisher nur das Oxim der „Amylverbindung"[4] beschrieben, wobei auch hier bezüglich des aliphatischen Teiles Unsicherheit bestand. Infolge der Gleichheit der Schmelzpunkte kann angenommen werden, daß die Verbindung von *S. J. Kanewskaja* mit unserer identisch ist und somit beide die Konstitution $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2—O\ldots$ besitzen.

Bei der nun erfolgenden Reduktion der Oxime zu den entsprechenden Aminen (IV) erwies sich als einfachste und beste Methode die von *Goldschmidt*.[5] Versuche mit Zink und Säuren ergaben sehr mäßige Ausbeuten, während wir mit Na-Amalgam im Durchschnitt 70 bis 90% erhielten. Die hierbei anfallenden Amine waren farblose, ziemlich dünnflüssige Öle, die sich bei 1 Torr völlig unzersetzt destillieren ließen.

Obwohl auf Grund des Darstellungsweges bezüglich der Konstitution der Amine (und damit auch der Oxime) kein Zweifel bestehen kann, wurden sie zu ihrer weiteren Identifizierung mit äthylalkoholischer HCl titriert (Molgewichtsbestimmung), wobei gute Übereinstimmung mit den errechneten Werten erzielt wurde.



R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, $CH \cdot (CH_3)_2$, $CH_2(CH_2)_2 \cdot CH_3$, $CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, $CH_2(CH_2)_6 \cdot CH_3$

Experimenteller Teil.

n-Propylbromid. 146 g konz. Schwefelsäure wurden mit 66 g n-Propylalkohol vermischt, nach dem Abkühlen mit 55 g Eiswasser (unter

[4] *S. J. Kanewskaja*, Arch. Pharmaz. **271**, 462 (1933).
[5] *H. Goldschmidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 3232 (1886); **20**, 492 (1887).

Kühlung) und hierauf mit 74 g gepulvertem KBr versetzt. Hierauf wurde destilliert und das mit Wasserdämpfen übergehende schwere Öl abgetrennt. Das Öl wurde mit H_2SO_4 (1 : 1), mit Wasser, mit $NaHCO_3$-Lösung, abermals mit Wasser gewaschen und, nach Trocknen mit Na_2SO_4, fraktioniert. Ausbeute 42,7 g (56%), Kp. 71 bis 72° bei 764 Torr.

iso-Propylbromid. 30 g iso-Propylalkohol wurden unter guter Kühlung tropfenweise zu 56 g Phosphortribromid hinzugefügt. Nach Stehen über Nacht wurde eine Stunde unter Rückfluß gekocht, hierauf 3 bis 4 ccm Wasser zugegeben und abermals eine Stunde zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nacheinander mit H_2SO_4 (1 : 1), mit Wasser, mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Ausbeute 23,4 g (38%), Kp. 59,5 bis 60,5° bei 764 Torr.

n-Butylbromid. Die Darstellung des Bromids erfolgte analog der des iso-Propylbromids. Verwendet wurden 35 g Alkohol und 51 g Phosphortribromid. Ausbeute 48,6 g (75%), Kp. 100,5° bei 766 Torr.

iso-Butylbromid. Die Bereitung wurde in der gleichen Weise durchgeführt. Zum Einsatz gelangten 32,8 g Alkohol und 60 g Phosphortribromid. Ausbeute 24,3 g (40%), Kp. 90 bis 91° bei 766 Torr.

iso-Amylbromid. 44,5 g iso-Amylalkohol, der durch Verseifung von reinstem Amylazetat gewonnen worden war, wurde, wie oben beschrieben, mit 36,5 g PBr_3 umgesetzt. Ausbeute 42,1 g (55%), Kp. 119,5 bis 120,5° bei 760 Torr.

n-Oktylbromid. 25 g Oktylalkohol wurden in analoger Weise mit 35 g PBr_3 umgesetzt. Ausbeute 16 g (43%), Kp. 198 bis 199° bei 760 Torr.

3-Methoxy-4-n-propoxy-benzaldehyd. 8,89 g Vanillin-Kalium wurden in 50 bis 60 ccm absol. Äthylalkohol aufgeschlämmt, mit 17,5 g n-Propylbromid versetzt und 14 Stunden unter Rückfluß am Wasserbad erhitzt. Nun wurde der Alkohol entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Äther extrahiert. Zur Entfernung nicht umgesetzten Vanillins wurde der Ätherauszug mit verd. KOH gewaschen. Der Äther wurde verjagt und der Rückstand bei 2 Torr mit Hilfe einer *Widmer*-Spirale ausfraktioniert. Kp. 139 bis 140°, Ausbeute 7,77 g (85%). Schmp. 59 bis 60°.

p-Nitrophenylhydrazon. 0,2 g des obigen n-Propyläthers wurden in der eben nötigen Menge Äthylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,2 g p-Nitrophenylhydrazin in rund 50 ccm 25%iger wäßriger HCl versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde das abgeschiedene Hydrazon abfiltriert und aus Alkohol umgelöst. Schmp. 189,5 bis 190°, Ausbeute quantitativ, orangegelbe Nadeln.

Die im folgenden beschriebenen Alkyläther des Vanillins und die entsprechenden Hydrazone wurden in der eben angeführten Weise erhalten, so daß eine nähere Beschreibung überflüssig erscheint. Wir führen nur mehr die zum Einsatz gelangenden Mengen und die charakteristischen Einzelheiten der gewonnenen Verbindungen an.

3-Methoxy-4-iso-propoxy-benzaldehyd. 8,89 g Vanillin-Kalium, 17,5 g iso-Propylbromid und 50 bis 60 ccm Äthanol. Kp. 141 bis 142° bei 5 Torr. Ausbeute 5,2 g (57%). Farbloses Öl, das sich an der Luft verfärbt.

p-Nitrophenylhydrazon. 0,2 g iso-Propyläther, 0,2 g p-Nitrophenylhydrazin, Schmp. 186 bis 186,5°, Ausbeute quantitativ, orangegelbe Nadeln.

3-Methoxy-4-n-butoxy-benzaldehyd. 8,89 g Vanillin-Kalium, 18,7 g n-Butylbromid und 50 bis 60 ccm Äthanol. Kp. 140,5 bis 141° bei 2 Torr. Schmp. 29,5 bis 30,5°. Ausbeute 7,4 g (76%).

p-Nitrophenylhydrazon. 0,2 g n-Butyläther, 0,2 g p-Nitrophenylhydrazin, Schmp. 157,5 bis 158°, Ausbeute quantitativ, rötliche Nadeln.

3-Methoxy-4-iso-butoxy-benzaldehyd. 8,89 g Vanillin-Kalium, 18,7 g iso-Butylbromid und 50 bis 60 ccm Äthanol. Kp. 147° bei 7 Torr. Ausbeute 3,74 g (38%), farbloses Öl, das sich an der Luft verfärbt.

p-Nitrophenylhydrazon. 0,2 g iso-Butyläther, 0,2 g p-Nitrophenylhydrazin. Schmp. 140,5 bis 141°, Ausbeute quantitativ, karminrote Nadeln.

3-Methoxy-4-iso-amyloxy-benzaldehyd. 8,89 g Vanillin-Kalium, 20,7 g iso-Amylbromid und 50 bis 60 ccm Äthanol. Kp. 161° bei 2 Torr, Ausbeute 7,53 g (72%), farbloses Öl, das sich an der Luft verfärbt.

p-Nitrophenylhydrazon. 0,2 g iso-Amyläther, 0,2 g p-Nitrophenylhydrazin. Schmp. 147,5 bis 148,5°, Ausbeute quantitativ, zinnoberrote Nadeln.

3-Methoxy-4-n-oktoxy-benzaldehyd. 8,89 g Vanillin-Kalium, 15,9 g n-Oktylbromid und 50 bis 60 ccm Äthanol. Kugelrohrdestillation nach *E. Späth.* Luftbadtemp. 150 bis 160° bei 2 Torr. Schmp. 39,5 bis 40,5°, Ausbeute 7,97 g (64%).

p-Nitrophenylhydrazon. 0,2 g n-Oktyläther, 0,2 g p-Nitrophenylhydrazin. Schmp. 111,5 bis 112°, Ausbeute quantitativ, feine dunkelrote Nadeln.

3-Methoxy-4-n-propoxy-benzaldoxim. 1,0 g 4-n-Propoxy-vanillin, in der eben nötigen Menge Äthanol gelöst, wurde mit einer äthylalkoholischen Lösung von 1,88 g Hydroxylaminchlorhydrat in der Kälte vermischt und langsam mit einer wäßrigen Lösung von 2,29 g $NaHCO_3$ versetzt. Nach 12stündigem Stehen bei 20° wurde 30 Minuten am Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen solange Wasser zugefügt, als noch weitere Fällung eintritt. Das abgeschiedene Oxim, das in allen Fällen kristallisiert war, wurde aus Äther-Petroläther umgelöst und schmolz bei 78,5 bis 79,5°, farblose feine Nadeln. Zur Erhöhung der Ausbeute wurde das Filtrat mit Äther extrahiert. Gesamtausbeute 1,07 g (99%).

Alle übrigen Oxime wurden auf dem gleichen Wege erhalten. Im folgenden werden daher nur die zur Verwendung gelangten Mengen und charakteristischen Eigenheiten der Verbindungen angeführt.

3-Methoxy-4-iso-propoxy-benzaldoxim. 1,0 g 4-iso-Propoxy-vanillin, 1,88 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2,29 g $NaHCO_3$. Schmp. 99 bis 100°, farblose glänzende Täfelchen. Ausbeute 1,03 g (95%).

3-Methoxy-4-n-butoxy-benzaldoxim. 1,0 g 4-n-Butoxy-vanillin, 1,67 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2,0 g $NaHCO_3$. Schmp. 68 bis 69°, farblose Nadeln. Ausbeute 1,07 g (100%).

3-Methoxy-4-iso-butoxy-benzaldoxim. 1,0 g 4-iso-Butoxy-vanillin, 1,67 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2,0 g $NaHCO_3$. Schmp. 77,5 bis 78,5°, große glänzende Tafeln, Ausbeute 1,03 g (96%).

3-Methoxy-4-iso-amyloxy-benzaldoxim. 1,0 g 4-iso-Amyloxy-vanillin, 1,56 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,86 g $NaHCO_3$. Schmp. 73 bis 74°, farblose Nadeln, Ausbeute 1,05 g (98%).

3-Methoxy-4-n-oktoxy-benzaldoxim. 1,0 g 4-n-Oktoxy-vanillin, 1,31 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,60 g $NaHCO_3$. Schmp. 80,5 bis 81,5°, farblose Nadeln, Ausbeute 1,06 g (100%).

3-Methoxy-4-n-propoxy-benzylamin. 1,1 g Oxim des 4-n-Propoxy-vanillins wurden in 5 ccm Äthanol gelöst, 3 ccm Wasser zugefügt und im Laufe von einer Stunde mit 40 g 1,5%igem Na-Amalgam in Portionen versetzt. Durch fortlaufende Zugabe von Eisessig wurde die Lösung stets schwach sauer gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wurde vom Quecksilber abgetrennt und 10 ccm wäßrige HCl (1 : 1) zugefügt. Die saure Lösung wurde zweimal mit Äther ausgeschüttelt und dieser verworfen. Hierauf wurde mit 20%iger NaOH stark alkalisch gemacht und erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels verblieben 0,90 g Amin (88%). Ein Teil wurde nach der Kugelrohrmethode von *E. Späth* destilliert und ging bei 105 bis 115° (Luftbad- und 1 Torr als farbloses, bewegliches Öl über.

Molgewichtsbestimmung. 0,804 g Amin wurden in etwa 5 ccm Äthanol gelöst und bei Gegenwart von Methylrot mit alkoholischer n-HCl titriert. Verbrauch 4,075 ccm.

$C_{11}H_{17}O_2N$. Ber. 195,25. Gef. 197,3.

Hydrochlorid. Die titrierte Lösung, das Amin als Chlorhydrat enthaltend, wurde mit etwas Äther versetzt, worauf sich das Hydrochlorid in farblosen, glänzenden Blättchen abschied. Nach Umlösen aus Alkohol-Äther lag der Schmp. bei 210 bis 212°.

Die nachfolgenden Amine, die Molgewichtsbestimmungen und die Abscheidung der Chlorhydrate wurde in allen Fällen auf die eben beschriebene Weise durchgeführt. Wir beschränken uns somit auf die Angabe der verwendeten Substanzmengen.

3-Methoxy-4-iso-propoxy-benzylamin. 0,95 g Oxim des 4-iso-Propoxy-vanillins wurden mit 40 g Na-Amalgam reduziert. Ausbeute 0,823 g

(93%). Kugelrohrdestillation bei 95 bis 100° (Luftbad) und 1 Torr. Farbloses, bewegliches Öl.

$C_{11}H_{17}O_2N$. Mol.-Gew.: Ber. 195,25. Gef. 196,9.

Hydrochlorid. Farblose, glänzende Blättchen, Schmp. 232 bis 234°.

3-Methoxy-4-n-butoxy-benzylamin. 1,13 g Oxim des 4-n-Butoxy-vanillins wurden mit 42 g Na-Amalgam reduziert. Ausbeute 0,78 g (73%). Kugelrohrdestillation bei 100 bis 110° (Luftbad) und 1 Torr. Farbloses, bewegliches Öl.

$C_{12}H_{19}O_2N$. Mol.-Gew.: Ber. 209,28. Gef. 212,9.

Hydrochlorid. Farblose, glänzende Blättchen, Schmp. 214 bis 215,5°.

3-Methoxy-4-iso-butoxy-benzylamin. 1,03 g Oxim des 4-iso-Butoxy-vanillins wurden mit 42 g Na-Amalgam reduziert. Ausbeute 0,75 g (77%). Kugelrohrdestillation bei 95 bis 105° (Luftbad) und 1 Torr. Farbloses, bewegliches Öl.

$C_{12}H_{19}O_2N$. Mol.-Gew.: Ber. 209,28. Gef. 211,3.

Hydrochlorid. Farblose, glänzende Blättchen, Schmp. 225 bis 227°.

3-Methoxy-4-iso-amyloxy-benzylamin. 1,15 g Oxim des 4-iso-Amyloxy-vanillins wurden mit 42 g Na-Amalgam reduziert. Ausbeute 0,64 g (58%). Kugelrohrdestillation bei 105 bis 115° (Luftbad) und 1 Torr. Farbloses, bewegliches Öl.

$C_{13}H_{21}O_2N$. Mol.-Gew.: Ber. 223,3. Gef. 226,6.

Hydrochlorid. Farblose, glänzende Blättchen, Schmp. 222 bis 224°.

3-Methoxy-4-n-oktoxy-benzylamin. 0,97 g Oxim des 4-n-Oktoxy-vanillins wurden mit 40 g Na-Amalgam reduziert. Ausbeute 0,75 g (81%). Kugelrohrdestillation bei 130 bis 140° (Luftbad) und 1 Torr. Farbloses, bewegliches Öl.

$C_{16}H_{27}O_2N$. Mol.-Gew.: Ber. 265,38. Gef. 268,5.

Hydrochlorid. Farblose, glänzende Tafeln, Schmp. 183,5 bis 185,5°.

Die Konstitution der basischen Salze.

Von
E. Hayek.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 16. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Die basischen Salze, definiert als salzartige Verbindungen, in denen ein Teil des Anions durch Hydroxylgruppen oder Sauerstoff ersetzt ist, sind in Natur und Technik häufig anzutreffen. Zusammensetzung und Eigenschaften der Stoffklasse zeigen die verschiedensten Abstufungen. Neben hochbasischen Mineralien wie Atakamit, einem dreiviertelbasischen Kupferchlorid $CuCl_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2$, findet sich der Hauptbestandteil der Säugetierknochen Hydroxylapatit als nur einzehntelbasisches Phosphat des Calciums $3\,Ca_3(PO)_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$. Technische Anwendung finden basische Salze als unlösliche Pigmentfarbstoffe, wie die Bleiverbindungen Chromrot und Bleiweiß, aber auch als Lösungen wie beispielsweise die Chromsulfate als Gerbstoffbrühen. Zemente, Lötmittel, pharmazeutische Präparate sind andere Anwendungsgebiete der Stoffklasse, Korrosionserscheinungen Ursachen ihrer spontanen Entstehung — um nur einige wichtige Beispiele zu nennen.

Der stets zunehmenden praktischen Bedeutung der basischen Salze stand lang keine entsprechende wissenschaftliche Bearbeitung gegenüber. Erst in den letzten Jahren ist durch Arbeiten von *Feitknecht*[1] und des *Verfassers*[2] grundsätzliche Klärung über die Existenzbedingungen definierter Verbindungen geschaffen worden, zunächst so weit es sich um praktisch unlösliche Stoffe handelt. Auf Grund der dort festgelegten Gesetzmäßigkeiten, die auf Massenwirkungsgesetz und Phasenregel beruhen, ist es jetzt möglich, sich einen Überblick darüber zu verschaffen,

[1] *W. Feitknecht*, Helv. chim. Acta **13**, 22 (1930); **16**, 428 (1933); **16**, 1302 (1933).

[2] *E. Hayek*, Z. anorg. Chem. **207**, 41 (1932); **216**, 315 (1934); **219**, 296 (1934); Mh. Chem. **65**, 585 (1934).

welche Verbindungen aus der Unzahl der beschriebenen, angeblich reinen Stoffe tatsächlich als definiert gelten können. Diese Gesetzmäßigkeiten werden im ersten Teil dieser Arbeit diskutiert.

Außerdem liegt eine Anzahl neuerer Arbeiten von *W. D. Treadwell*[3], *H. W. Kohlschütter*[4], *G. Jander*[5], *M. Prytz*[6] und anderen vor, welche das Gebiet der löslichen basischen Salze betreffen. Die Konstitution dieser Verbindungen läßt sich mit Hilfe von vor längerer Zeit vom *Verfasser* entwickelten Anschauungen[2] über den Vorgang der Löslichkeit von Metalloxyden in ihren Salzlösungen befriedigend erklären, die sich zunächst allerdings nur auf zweiwertige Kationen bezogen. Sie werden in umfassenderer Form unten wiedergegeben. Die gesamten Forschungsergebnisse, welche die Konstitution der basischen Salze betreffen, wurden kürzlich in einer ausführlichen kritischen Studie zusammengefaßt[7], dabei wurden Gesetzmäßigkeiten über den Aufbau klargelegt, über welche im letzten Teil dieser Abhandlung berichtet werden soll.

Die erste grundsätzliche auf dem Gebiet zu lösende Frage war, ob die basischen Salze, und zwar zunächst die festen, überhaupt definierte Verbindungen darstellen und welche Zusammensetzung sie aufweisen. Positive Antwort darauf gaben in exakter Weise Gleichgewichtsmessungen im System Metalloxyd—Salz—Wasser, wie sie z. B. durch Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung der Systeme bis zur Konstanz der Leitfähigkeit vom Verfasser durchgeführt worden sind[2]. Solche Ergebnisse an Zinkchlorid, Kupfersulfat und -chromat sowie ähnliche Resultate von *Feitknecht*[1] an Zinksulfat sind in Fig. 1 zusammengestellt, die zeigt, welche stabilen Bodenkörper sich bei normaler Temperatur in den entsprechenden Systemen Salz—Oxyd—Wasser in Abhängigkeit von der Salzkonzentration — aufgetragen als Logarithmus der Normalität — bilden. Die Formeln sind der Übersichtlichkeit halber als Molekülverbindungen wiedergegeben.

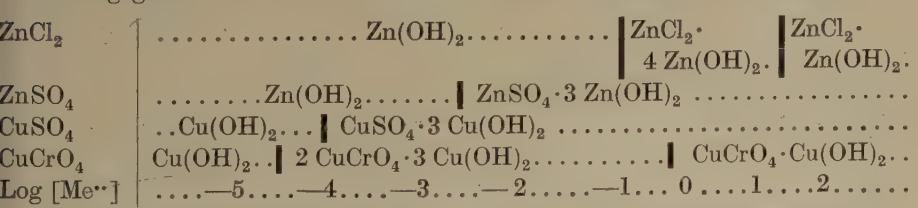


Fig. 1. Stabilitätsgebiete basischer Salze in den Neutralsalzlösungen.

[3] *W. D. Treadwell* und *M. Zürcher*, Helv. chim. Acta **15**, 980 (1932).

[4] *H. W. Kohlschütter*, Z. physik. Chem., Abt. B **42**, 249 (1939); — Z. anorg. allg. Chem. **248**, 319 (1941). — Kolloid-Z. **96**, 237 (1941).

[5] *G. Jander* und *A. Winkel*, Z. anorg. allg. Chem. **193**, 1 (1930); **200**, 249 (1931). — *G. Jander* und *W. Scheele*, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 241 (1932).

[6] *M. Prytz* und *P. Nagel*, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 65 (1936).

[7] *E. Hayek*, Habilitationsschrift. Innsbruck. 1946.

Es zeigt sich, daß in den konzentrierten Lösungen niederbasische Salze, in den verdünnten höher basische Salze stabil sind und außerdem, daß die Stabilitätsgebiete, auch wenn eine Ionenart die gleiche ist, sehr verschieden sein können. Praktische Bedeutung haben diese Tatsachen besonders für die Ausfällung von Hydroxyden aus ihren Salzlösungen mit Hydroxylion. Z. B. ist aus Fig. 1 zu ersehen, daß das erste Fällungsprodukt aus einer einzehntel normalen oder verdünnteren Zinkchloridlösung mit Lauge reines Hydroxyd sein muß, während aus einer einhundertstel normalen Zinksulfatlösung noch dreiviertelbasisches Salz fällt. Eine Kupfersulfatlösung ergibt mit Hydroxylion erst unter einzehntausendstel Normalität reines Hydroxyd, bezw. die aus konzentrierterer Lösung zuerst entstehende Fällung des dreiviertelbasischen Salzes geht erst dann mehr oder weniger langsam in Hydroxyd über, wenn die Kupferionenkonzentration auf diesen niederen Wert herabgesunken ist. Auf Grund dieser Tatsachen erscheint erklärlich und als zweiter Punkt grundsätzlich wichtig, daß durch Fällung aus Metallsalzlösungen nur unter besonderen Umständen anionenfreie Hydroxyde, aber auch nur schwer reine basische Salze erhalten werden können, besonders dann nicht, wenn die manchmal bei normaler Temperatur Wochen und Monate erfordernde Gleichgewichtseinstellung nicht abgewartet wird.

Als dritte wesentliche Feststellung gilt, daß für die Ausfällung eines basischen Salzes nicht nur die Konzentration der Hydroxylionen, sondern auch die des entsprechenden Kations und Anions maßgebend ist. Dies konnte *Feitknecht*[1] exakt bestätigen durch Berechnung von Löslichkeitsprodukten für verschiedene basische Salze. *Hayek*[2] konnte durch Vergrößerung der Anionenkonzentration mittels Zusatz von Alkalisalzen, z. B. zu Bleisalzlösungen, das Auftreten sonst nicht leicht faßbarer Verbindungen ermitteln und das Ergebnis für die Ausarbeitung einer maßanalytischen Methode verwerten.

Obwohl auf Grund dieser Erkenntnisse nunmehr die Darstellung wohldefinierter Verbindungen möglich ist, stößt die Gewinnung von gut ausgebildeten Kristallen zum Zwecke der Röntgenstrukturanalyse auf große Schwierigkeiten, da die Kristallisationsgeschwindigkeit der basischen Salze im Verhältnis zur Keimbildungsgeschwindigkeit sehr gering ist. Die wenigen vorliegenden exakten Strukturanalysen ergaben Schichtengitter, wie sie z. B. bei $CdCl_2 \cdot Cd(OH)_2$ (*Hoard* und *Grenko*[8]), nach der Struktur der beiden Bestandteile auch zu erwarten sind. Auf Schichtenstruktur hat auch *Feitknecht*[9] auf Grund von Pulverdiagrammen bei zahlreichen basischen Salzen und instabilen Zwischentypen ge-

---

[8] *J. L. Hoard* und *J. D. Grenko*, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. **87**, 110 (1934).

[9] *W. Feitknecht*, Helv. chim. Acta **16**, (1933) und folgende.

schlossen. Jedenfalls hat man bisher keine Anhaltspunkte dafür, irgendwelche abgrenzbare Komplexe im Gitter unterscheiden zu können, sondern man kann nur die einzelnen Schichtenpakete, also je eine Schichte Cl-, Cd- und OH-Ionen beim Cadmiumhydroxychlorid, als Riesenmolekel auffassen, die durch schwächere Valenzkräfte mit den darunter und darüber liegenden Paketen verbunden sind. Das Schichtenbauprinzip ist anscheinend für die kristallisierten basischen Salze die Regel, mit der Ausnahme der sehr nieder basischen Salze wie Hydroxylapatit für die eine Art Koordinationsgitter gelten kann[10].

Ebensowenig wie man aus der Struktur des kristallisierten Cadmiumchlorides, welches ein Schichtengitter bildet, auf seine Konstitution in Lösung schließen kann, worin Autokomplexe etwa der Formel $[CdCl_4]''$ vorkommen, ist dies bei den basischen Salzen möglich. Ihre Lösungen erhält man durch Behandeln der Oxyde oder Hydroxyde mit Salzlösungen, und zwar mit konzentrierten wie beim Zink oder verdünnten wie bei Blei, Beryllium und den dreiwertigen Metallen. Die nächstliegende Erklärung, daß Ionen vom Typ $MeOH^+$ entstehen, ist nicht zutreffend, weil höhere Basizitätsgrade erreicht werden können, z. B. bei Bleiperchlorat, wo ein zweidrittelbasisches Salz $Pb(ClO_4)_2 \cdot 2\,Pb(OH)_2$ von *Weinland*[11] im festen wie auch im gelösten Zustand festgestellt worden ist. Bei den dreiwertigen Kationen Fe^{+++}, Al^{+++} und Cr^{+++} spricht die Stabilität einer basischen Lösung der formalen Zusammensetzung $Me(OH)_2^+$ — wobei also drei Äquivalenten Metall nur ein Äquivalent Säurerest gegenübersteht — gegenüber Salzsäure gegen ein solches einfaches Ion, worauf bereits *H. W. Kohlschütter* hingewiesen hat[4].

Der Verfasser hat daher bereits vor längerer Zeit[2] die Auflösung von Metalloxyden oder Hydroxyden in ihren Salzlösungen dadurch erklärt, daß eine Komplexbildung durch Anlagerung der Hydroxyde an das Kation eintritt entsprechend der Gleichung

$$MeX_2 + nMe(OH)_2 = [Me\{Me(OH)_2\}n]X_2$$

Es hat sich nämlich gezeigt, daß amphotere Hydroxyde — von den zweiwertigen Metallen Zink und Blei — viel höhere Konzentrationen gelöster basischer Salze geben als rein basische Schwermetallhydroxyde wie Mangan oder Nickel. Die amphoteren Hydroxyde sind noch weniger typische Ionenverbindungen als die rein basischen, bei welchen die polarisierende Wirkung der Kationen — d. h. die Dipol-induzierende Wirkung auf das Anion, welche elektrische Asymmetrie erzeugt — sich bereits in der Schichtengitterstruktur äußert, die ja einen Übergang vom Ionengitter zum Molekülgitter darstellt. Diese polarisierende Wirkung ist um so größer, je kleiner das Kation, je stärker es geladen und je weniger

[10] *H. Mehmel*, Z. physik. Chem. ,Abt. B **15**, 223 (1931).
[11] *R. Weinland* und *P. Stroh*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2706 (1922).

edelgasähnlich seine Elektronenhülle ist. Die allseitige feste elektrostatische Bindung ist bei solchen Verbindungen zugunsten einer mehr einseitigen abgeschwächt, die Herauslösung eines Moleküls aus dem Gitterverband wird daher bereits leichter möglich sein, als bei reinen Ionenverbindungen. Die gelösten Hydroxydmoleküle weisen aber noch stark polaren Charakter auf und werden ähnlich wie Wasser und andere Dipolmoleküle an das Salzkation unter Bildung von Komplexen der Formel $[Me\{Me(OH)m\}n]^{m+}$ angelagert.

Diese Formulierung entspricht der Auffassung *Alfred Werners*[12] von den ol-Verbindungen, wobei die Hydroxylgruppen Nebenvalenzen gegen das Kation äußern sollen. Die Formel wurde von *Werner* auf die festen basischen Salze angewendet, für die sie, wie später die Röntgenstrukturanalysen ergaben, nicht zutreffend ist, da bei diesen, wie oben dargelegt, Schichtenstrukturen vorherrschen, die keine Abgrenzung von Komplexen zulassen. Die Auffassung hatte nur formale Bedeutung und sollte nichts über das Wesen der Bindung aussagen. In der neuen Fassung gibt sie jedoch für die basischen Lösungen als Anlagerungsverbindungen der Hydroxyde eine gute Deutung. Durch *Reiff*[13] wurden die obigen Anschauungen von *Hayek* einer ausführlichen experimentellen Untersuchung unterzogen und für das basische Bleiperchlorat voll bestätigt.

Man kann die Anlagerung eines Hydroxydes an das zentrale Kation aber auch im Sinne der Kovalenztheorie in der Weise deuten, daß die unanteiligen Elektronenpaare der Hydroxylsauerstoffe eine neue Schale des zentralen Kations aufbauen. In ähnlicher Weise wird dies bei den Komplexen der Schwermetalle mit anderen Hydroxylverbindungen, wie z. B. Weinsäure, der Fall sein.

Die Erklärung des Lösungsvorganges der Hydroxyde und die Formulierung als Anlagerungsverbindung wird auch gestützt durch einen analogen Vorgang, den der *Verfasser*[14] in der Auflösung von schwerlöslichen Halogeniden und Chalkogeniden in konzentrierten Schwermetallsalzlösungen gefunden hat, wobei es auch möglich war, feste, gut kristallisierte Verbindungen abzuscheiden. Beispielsweise ist eine entsprechende Verbindung aus der Lösung von Silberbromid in Quecksilberperchlorat zu formulieren als $[Hg(AgBr)_2]\cdot(ClO_4)_2$.

Bei den vierwertigen und höher geladenen Kationen sind Lösungsvorgänge der beschriebenen Art bisher nicht bekannt geworden. Hingegen sind die Verbindungen vom Typus des $ZrOCl_2$ und $TiOSO_4$ hier anzuführen, die in fester und gelöster Form bekannt sind. Beim sechswertigen Uran sind sogar das UO_2Cl_2 und das UO_2SO_4 die in wässeriger Lösung

[12] *A. Werner*, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, 3. Aufl., S. 117. 1913.

[13] *F. Reiff*, Z. anorg, allg. Chem. **229**, 300 (1936).

[14] *E. Hayek*, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 382 (1935).

allein stabilen Salze, da die entsprechenden Neutralsalze auch in Gegenwart von starken Säuren nicht unzersetzt existenzfähig sind.

Im Gegensatz zu den höherwertigen Kationen sind von den einwertigen basische Salze überhaupt nicht bekannt. Auch nicht vom Silber, welches am ehesten dazu befähigt erscheint, und dies trotz der Tatsache, daß analoge Verbindungen durch Auflösen der Silberhalogenide in konzentrierter Salzlösung dargestellt werden konnten. Im festen Zustand wurden u. a. $AgF \cdot AgJ$ und $2\,AgClO_4 \cdot AgJ$ erhalten[14, 15].

Neben dem sehr wichtigen Einfluß des Kations auf die Konstitution der basischen Lösungen ist in bezug auf die Wertigkeit und Struktur des Anions die Feststellung von *Lottermoser* und *Schmidt*[16] charakteristisch, wonach die „Verolungsgeschwindigkeit", d. h. die Geschwindigkeit des Unempfindlichwerdens frisch hergestellter basischer Chromisalzlösungen gegen Säuren, in der Reihenfolge Sulfat<Chlorid<Nitrat<Perchlorat steigt. Eine Erklärung hierfür kann dadurch gegeben werden, daß die Verolung, die eine Verdrängung der unmittelbar an das Kation gebundenen Säurereste durch Hydroxyle bedeutet, bei dem zweifach geladenen Sulfatrest und dem einfach geladenen aber leicht polarisierbaren Chlorion schwerer vor sich gehen muß als bei den hoch symmetrischen sauerstoffreichen Ionen, besonders dem Perchlorat-Ion.

Wertigkeit des Anions / des Kations	1	2	3	4
1	—	—	—	—
2	$ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$	$ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$	$Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 3Zn(OH)_2$	—
	$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	—
	$CaCl_2 \cdot 3Ca(OH)_2$		$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$	—
	$PbCl_2 \cdot 4PbO$	$PbSO_4 \cdot 4PbO$	$3Pb_3(PO_4)_2 \cdot Pb(OH)_2$	—
	$Pb(ClO_4)_2 \cdot 2Pb(OH)_2$ löslich und fest		$Pb_3(VO_4)_2 \cdot Pb(OH)_2$	—
	$Be(ClO_4)_2 \cdot 2Be(OH)_2$ nur in Lösung	$BeSO_4 \cdot 2Be(OH)_2$ nur in Lösung	$2Be_3(PO_4)_2 \cdot Be(OH)_2$ fest	—
3	$AlCl_3 \cdot 2Al(OH)_3$ nur in Lösung	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al(OH)_3$ nur in Lösung	$AlPO_4 \cdot Al(OH,F)_3$ fest	—
	FeOCl fest	$3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot aq$ fest	$FePO_4 \cdot Fe(OH)_3$ fest	—
	$Fe(NO_3)_3 \cdot 2Fe(OH)_3$ nur in Lösung			
4	$ZrOCl_2$ löslich	$TiOSO_4$ löslich	—	—
6	UO_2Cl_2 löslich	UO_2SO_4 löslich	—	—

Fig. 2. Zusammenstellung definierter basischer Salze in der höchstbasischen Form. (Ohne Berücksichtigung des Wassergehaltes.)

[15] *E. Hayek*, Mh. Chem. **68**, 29 (1936).
[16] *A. Lottermoser* und *H. Schmied*, Kolloidchem. Beih. **45**, 211 (1937).

Wenn man auf Grund der vorstehend entwickelten Erkenntnisse aus der großen Zahl der bekannt gewordenen basischen Salze typische definierte Verbindungen in der höchstbasischen Form zusammenstellt und nach der Wertigkeit von Kation und Anion ordnet, so erhält man Fig. 2. Aus dieser kann man die folgenden Gesetzmäßigkeiten ablesen, die sich auch aus der Zusammenfassung der theoretischen Betrachtungen ergeben.

1. Die Tendenz zur Bildung hochbasischer Salze im festen Zustand nimmt mit steigender Wertigkeit des Anions ab.

2. Die Tendenz zur Bildung stabiler Lösungen basischer Salze nimmt mit steigender Wertigkeit und steigender polarisierender Wirkung des Kations zu. Sie fällt mit steigender Wertigkeit des Anions.

Wenn man berücksichtigt, daß basische Salze einwertiger Kationen überhaupt nicht bekannt sind, während vom sechswertigen Uran umgekehrt keine neutralen Salze in wässeriger Lösung bestehen, kann man Satz 2 verallgemeinern und sagen, daß die Tendenz zur Bildung basischer Salze allgemein mit steigender Wertigkeit des Kations und dessen polarisierender Wirkung zunimmt. Die größte Vielfältigkeit der Stoffklasse, d. h. die größte Verschiedenheit in der Zusammensetzung und häufig mehrere Typen aus gleichem Anion und Kation findet sich allerdings bei den Verbindungen zwei- und dreiwertiger Metalle.

Zur quantitativen Bestimmung des Bleis als Salz der Gallussäure.

Von

C. Mayr.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Zur quantitativen Bestimmung des Bleis sowie dessen Abscheidung von anderen Kationen wird wohl heute noch am häufigsten die Überführung des Bleis in Bleisulfat verwendet, obwohl diese Bestimmungsart gar manche Mängel aufzuweisen hat. Ein Hindernis für die einwandfreie genaue Bestimmung des Bleis als Bleisulfat besteht schon in der verhältnismäßig leichten Löslichkeit von $PbSO_4$. Man kann zwar durch Waschen mit einer entsprechenden Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol die Löslichkeit weitgehend zurückdrängen, aber man kann dann leicht wieder den Fehler begehen, daß andere sonst leicht lösliche Sulfate wie etwa Kupfersulfat und Ferrisulfat den Bleiniederschlag verunreinigen und so den Bleiwert zu hoch erscheinen lassen. Fällt man anderseits das Blei im direkten Gang als Sulfat, so kann die nun in der Lösung vorhandene Schwefelsäure den weiteren Gang der Untersuchung vielfach stören; so wird beispielsweise eine Acetattrennung in dieser Lösung zur Unmöglichkeit. Auch bei Anwesenheit von Erdalkalien hat man in diesem Falle mit Schwierigkeiten zu rechnen. Ferner läßt sich eine Trennung Blei-Wismut mittels Schwefelsäure nur durchführen, wenn man auf besonders genaue Resultate keinen Wert legt. Aus all diesen Gründen war es wünschenswert, die Schwefelsäure als Fällungsmittel auszuschalten und ein brauchbares Reagens ausfindig zu machen, das einerseits eine bequeme genaue Bestimmung des Bleis gestattet und anderseits zur sonst wohl ziemlich schwierig durchzuführenden Blei-Wismut-Trennung herangezogen werden kann. Ein in dieser Beziehung brauchbares Reagens liegt in der Gallussäure vor. Schon von *Liebig*[1] wurde ein Blei-

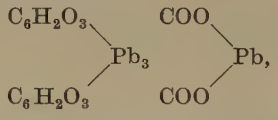
[1] Ann. Pharmac. **26**, 128 (1838).

gallat dargestellt, dem er die Formel $C_7H_4O_5Pb + {}^1/_2\,H_2O$ zuerkannte. Die erstlich unternommenen Versuche zeigten schon, daß diese Formel auf keinen Fall stimmen kann; wurde nämlich eine Bleifällung mit überschüssiger Gallussäure in essigsaurer Lösung erzeugt, so ergaben Trocknungsversuche, daß bei Innehaltung einer Temperatur von zirka 120° nach zwei Stunden bereits ein konstantes Gewicht erzielt wurde.

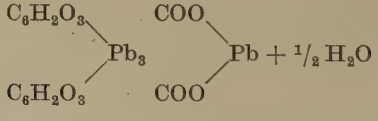
Trocknungsversuch:

Goochtiegel + Niederschlag	zeigt	nach	2	Stunden	16.0552 g
„ + „	„	„	5	„	16.0551 g
„ + „	„	„	15	„	16.0551 g
nach weiteren 2 Stunden bei 140°					16.0551 g.

Der in dieser Weise getrocknete Niederschlag ist nur ganz wenig hygroskopisch, da erst nach 10 Minuten langem Stehen an der Waage ein allmähliches Ansteigen des Gewichtes konstatiert werden kann. Aus der zur Fällung angewandten Bleimenge und der in obiger Weise bei 120° getrockneten Niederschlagsmenge ergibt sich, daß 4 Atome Blei mit 2 Molekülen Gallussäure in Reaktion treten und eine Verbindung folgender Zusammensetzung ergeben:



die mit einem halben Molekül H_2O kristallisiert. Demnach ergibt sich als Formel für den bei 120° getrockneten Niederschlag:



mit einem Molekulargewicht von 1170,0205 und einem Bleigehalt von 70,84%.

1 g des in obiger Weise getrockneten Bleigallates enthält demnach 0,7084 g Blei ($\log f\,Pb = 0{,}85028 - 1$).

Zwei Grammatome Blei (= 414,42 g Blei) erfordern also ein Grammol kristallisierte Gallussäure (mit einem Molekül Wasser kristallisierend) = 188,14 g oder 1 g Blei braucht zur Bildung des Niederschlages eine Gallussäuremenge von 0,454 g (praktisch: für jedes Gramm Blei ein halbes Gramm Gallussäure erforderlich).

Zu den Fällungsversuchen wurde ein *Kahlbaum*sches Präparat D.A.B.6 verwendet; von Gallussäure lösen sich bei 20° 1,2% und bei 100° 33%. Zur Anwendung kam anfänglich eine 1%ige Lösung, die sich jedoch nicht bewährte, da sie schon nach 3 Tagen gelb wurde infolge Oxydation;

daher wurde späterhin stets frischbereitete Lösung zur Fällung verwendet. Man löst die erforderliche Menge Gallussäure in Wasser von ungefähr 50°. Zur ersten Fällung (Versuch 1 der Tabelle) wurden verwendet 50 ccm Bleinitratlösung mit einem Bleigehalt von 0,2171 g; zu dieser Lösung wurde zufiltriert eine heiße Gallussäurelösung, und zwar 0,75 g in 80 ccm Wasser (zirka $3^1/_2$fache Gewichtsmenge an zu erwartendem Blei). Nun wurde zum Sieden erhitzt und 1 g Natriumacetat in 10 ccm heißem Wasser gelöst zugesetzt und weiter erhitzt bis zum Körnigwerden des Niederschlages. Derselbe setzt sich rasch zu Boden und kann schon nach wenigen Minuten durch einen Goochtiegel (oder Porzellanfiltertiegel) filtriert werden. Gewaschen wurde viermal mit kaltem Wasser. Nach dreiviertelstündigem Trocknen bei 105° ergab sich eine Niederschlagsmenge von 0,3061 g entsprechend 0,2168 g Blei (Differenz = — 0,3 mg).

Der getrocknete Niederschlag von Bleigallat läßt sich leicht aus dem Filtertiegel lösen, indem man ihn im Tiegel mit 10 ccm heißem Wasser versetzt und langsam 5 ccm konz. Salpetersäure (D = 1,4) zusetzt; nach erfolgter Lösung saugt man ab und wäscht den Tiegel durch viermaliges Aufgießen von siedend heißem Wasser. Verwendet man zur Fällung allzu große Mengen Fällungsmittel (Versuch 3), etwa die sechsfache Gewichtsmenge, was ungefähr der zwölffachen erforderlichen Menge entspricht, so nimmt der getrocknete Bleiniederschlag dunkle Farbe an und die Resultate fallen zu hoch aus (z. B. angewandte Bleimenge = 0,2171 g und gefundene Bleimenge = 0,2187 g). Die dunkle Farbe des Niederschlages ist also schon ein Zeichen, daß zu viel Fällungsmittel Anwendung fand und das erhaltene Resultat unbrauchbar (zu hoch) ist. Führt man hingegen wieder die Fällung nur mit der doppelten Gewichtsmenge an Fällungsmittel (Versuche 5, 6 und 7) durch, dann muß man die Fällung in verhältnismäßig kleinem Volumen (50 bis 70 ccm) durchführen, um nicht zu niedere Werte zu erzielen.

In den Versuchen 5 und 7 wurde in der klaren, über dem Niederschlag befindlichen Lösung der p_H-Wert zu 4,22 resp. 4,35 ermittelt (ungefähr der Umschlagsfarbe von Methylorange entsprechend). Im Versuch 8 zeigte das ablaufende Filtrat mit Methylorange versetzt rote Farbe. Die Lösung war also zu sauer, daher auch das erhaltene Resultat um 1,3 mg zu tief. Im darauffolgenden Versuch 9 wurde mehr Natriumacetat (20 ccm einer 10%igen Lösung) angewendet, das ablaufende Filtrat zeigte auf Zusatz von Methylorange rotgelbe Farbe und dementsprechend wurde auch ein brauchbares Resultat erhalten. Daraus ergibt sich, daß bei größeren Zusätzen von Fällungsmitteln auch die Natriumacetatmenge erhöht werden muß, da sonst infolge der hohen Säureaktivität der Gallussäure der Bleiniederschlag zum Teil in Lösung geht. Zur Abstumpfung von 1 g Gallussäure ist eine Menge von 0,723 g kristallisiertem Natrium-

Tabelle 1. Zusammen-

Nr.	Einwaage Pb g	Menge Reagens in bezug auf Bleimenge	Gesamtvolum. ccm	Menge Naacetat
1	0,2171	$3^1/_2$fache Gewichtsmenge	140	1 g in 10 ccm
2	0,2171	5fache Gewichtsmenge	130	1 g in 10 ccm
3[1]	0,2171	6fache Gewichtsmenge	190	2 g in 20 ccm
4	0,2171	4fache Gewichtsmenge	130	1 g in 10 ccm
5[2]	0,2171	2fache Gewichtsmenge	111	10 ccm 10% Naacetatlösung
6[3]	0,2497	2fache Gewichtsmenge	115	15 ccm 10% Acetatlösung
7[4]	0,2171	2fache Gewichtsmenge	70	10 ccm 10% Acetatlösung
8[5]	0,2497	3fache Gewichtsmenge	120	10 ccm 10% Acetatlösung
9[6]	0,2496	3fache Gewichtsmenge	130	20 ccm 10% Acetatlösung
10	0,2497	3fache Gewichtsmenge	130	20 ccm 10% Acetatlösung
11[7]	0,2496	2fache Gewichtsmenge	80	20 ccm 10% Acetatlösung
12[8]	0,2496	$1^1/_2$fache Gewichtsmenge	70	20 ccm 10% Acetatlösung
13[9]	0,2496	$1^1/_2$fache Gewichtsmenge	200	20 ccm 10% Acetatlösung
14[10]	0,2497	$1^1/_2$fache Gewichtsmenge	200	20 ccm 10% Acetatlösung
15[11]	0,2496	4fache Gewichtsmenge	220	35 ccm 10% Acetatlösung
16[12]	0,2497	4fache Gewichtsmenge	310	35 ccm 10% Acetatlösung
17[12]	0,4992	3fache Gewichtsmenge	200	40 ccm 10% Acetatlösung
18[12]	0,4994	4fache Gewichtsmenge	380	40 ccm 10% Acetatlösung

[1] Niederschlag dunkel gefärbt.
[2] Für 2fache Reagensmenge Volumen zu groß; $p_H = 4{,}22$.
[3] Mit Methylorange Filtrat gelb.
[4] $p_H = 4{,}35$ im Filtrat.
[5] Mit Methylorange Filtrat *rot*.
[6] Mit Methylorange Filtrat rotgelb.

stellung der Versuche.

Fällungsbedingungen	gewaschen mit	Trocknen	Resultat	Differenz (mg)
siedend heiß	4mal, kaltes H_2O	$^3/_4{}^h$, 105°	0,2168	— 0,3
siedend heiß	4mal, kaltes H_2O	1^h, 105°	0,2169	— 0,2
siedend heiß	4mal, heißes H_2O	2^h, 115°	0,2187	+ 1,6
siedend heiß	4mal H_2O (40°)	$1^1/_2{}^h$, 110°	0,2172	+ 0,1
siedend heiß	4mal H_2O (40°)	$1^1/_2{}^h$, 110°	0,2165	— 0,6
bei 75°	H_2O von 40° (80 ccm)	110°	0,2493	— 0,4
siedend heiß	nach Erkalten filtriert	110°	0,2169	— 0,2
siedend heiß	5mal mit H_2O (80°)	110°	0,2484	— 1,3
siedend heiß	5mal mit warmem H_2O	110°	0,2492	— 0,4
bei 75°	5mal mit H_2O (40°)	110°	0,2497	± 0,0
siedend heiß	warm gewaschen	110°	0,2494	— 0,2
siedend heiß	120 ccm H_2O (40°)	110°	0,2495	— 0,1
siedend heiß	120 ccm H_2O (40°)	110°	0,2484	— 1,2
bei 75°	70 ccm H_2O (40°)	110°	0,2488	— 0,9
siedend heiß	5mal mit H_2O von 40°	110°	0,2496	± 0,0
bei 75°	nach Erkalten filtriert; gewaschen wie bei Nr. 15	110°	0,2499	+ 0,2
siedend heiß	lauwarm gewaschen	110°	0,4993	+ 0,1
bei 75°	lauwarm mit 150 ccm H_2O	110°	0,4990	— 0,4

[7] $p_H = 4{,}72$.
[8] $p_H = 4{,}74$.
[9] Mit Methylorange Filtrat gelb.
[10] Resultat 0,3% zu tief.
[11] Niederschlag: gelbgrün.
[12] Niederschlag: gelbgrün. Filtrat mit Methylorange gelb.

Nr.	Einwaage Pb g	Menge Reagens in bezug auf Bleimenge	Gesamtvolum. ccm	Menge Naacetat
19[12]	0,0625	5fache Gewichtsmenge	120	10 ccm 10% Acetatlösung
20[12]	0,0625	3fache Gewichtsmenge	50	10 ccm 10% Acetatlösung
21[12]	0,4994	4fache Gewichtsmenge	500	40 ccm 10% Acetatlösung
22[12]	0,0312	8fache Gewichtsmenge	55	10 ccm 10% Acetatlösung
23[12]	0,0125	10fache Gewichtsmenge	35	10 ccm 10% Acetatlösung
24	0,0013	100fache Gewichtsmenge	30	10 ccm 10% Acetatlösung
25	0,1249	5fache Gewichtsmenge	130	20 ccm 10% Acetatlösung
26	0,0250	5fache Gewichtsmenge	50	10 ccm 10% Acetatlösung
27	0,0063	0,15 g Gallussäure in 10 ccm H_2O	40	10 ccm 10% Acetatlösung
28	0,0031	0,15 g Gallussäure in 10 ccm H_2O + + 15 ccm Alkohol	40	10 ccm 10% Acetatlösung
29[13]	0,0019	0,10 g Gallussäure in 5 ccm H_2O + + 12 ccm Alkohol	25	5 ccm 10% Acetatlösung
30[14]	0,0125	0,15 g Gallussäure + 30 ccm Alkohol	60	10 ccm 10% Acetatlösung

acetat erforderlich. In diesem Zusammenhang wurde auch der p_H-Wert einer $\frac{mol}{20}$-Gallussäurelösung elektrometrisch gemessen und zu 2,81 gefunden: aus der Dissoziationskonstante $3{,}9 \cdot 10^{-5}$ errechnet sich der Wert 2,85. Eine $\frac{mol}{20}$-Gallussäurelösung ist also in bezug auf die aktive Wasserstoffionenkonzentration ungefähr einer $\frac{mol}{1000}$-Salzsäure gleichzusetzen (also stärker als eine Essigsäure gleicher Konzentration).

Sollten zwingende Umstände es erfordern, Blei aus großem Flüssigkeitsvolumen zu fällen, dann dürfen nicht zu kleine Mengen Fällungsmittel Anwendung finden, da sonst die erzielten Resultate, wie die Beispiele 13 und 14 zeigen, bis zu ungefähr 0,4% zu tief ausfallen; erst die Anwendung größerer Mengen Gallussäure (vierfache Gewichtsmenge) und Abfiltrieren des Niederschlages ungefähr 40 Minuten nach der Fällung führt zu sehr

[13] Filtriert nach 4 Stunden.

Fällungsbedingungen	gewaschen mit	Trocknen	Resultat	Differenz (mg)
bei 80°	50 ccm H_2O von 50°	110°	0,0626	+ 0,1
bei 80°	50 ccm H_2O von 50°	110°	0,0625	± 0,0
bei 80°	120 ccm H_2O von 50°	110°	0,5000	+ 0,6
bei 80°	50 ccm H_2O von 30°	110°	0,0312	± 0,0
bei 80°	40 ccm H_2O von 50°	110°	0,0127	+ 0,2
bei 80°	30 ccm H_2O von 40°	110°	0,0009	— 0,4
bei 80°	100 ccm H_2O von 40°	110°	0,1249	± 0,0
bei 80°	50 ccm H_2O von 40°	110°	0,0246	— 0,4
bei 80°	H_2O + Alkohol zu gleichen Teilen 30 ccm	110°	0,0062	— 0,1
bei 80°	H_2O + Alkohol zu gleichen Teilen 30 ccm	110°	0,0031	± 0,0
bei 75°	Wasser und Alkohol 20 ccm	110°	0,0018	— 0,1
bei 75°	Wasser und Alkohol 40 ccm	110°	0,0126	+ 0,1

guten Resultaten (Versuche 15 und 16). Als optimale Fällungstemperatur hat sich die Temperatur von 70 bis 75° ergeben. Führt man die Fällung in siedend heißer Lösung durch und filtriert sofort nach dem Absetzen des Niederschlages, so fallen die Resultate um ungefähr 0,3% zu tief aus, da bei dieser Temperatur der Bleigallatniederschlag, wie die folgenden Versuche zeigen, schon merklich löslich ist. Vom zur Konstanz getrockneten Bleigallatniederschlag wurden 0,7048 g in einen Porzellanfiltertiegel gebracht und sechsmal mit je 20 ccm siedend heißem Wasser gewaschen; der Niederschlag wurde hierauf wieder bei 120° zur Konstanz getrocknet und gewogen. Es wurde eine Gewichtsabnahme von 2,2 mg konstatiert. Ein Parallelversuch ergab eine Gewichtsabnahme von 1,7 mg. Das hiebei erhaltene Filtrat wurde auf Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, abgeraucht und der erhaltene Rückstand mit Ammoniak und gesättigter Ammonacetatlösung unter Erwärmung zur Lösung gebracht

[14] Filtriert nach 5 Stunden.

und Schwefelwasserstoff eingeleitet; es zeigte sich eine deutliche schwarze Fällung von Bleisulfid. Der Niederschlag von Bleigallat ist also in siedend heißem Wasser merklich löslich. Nun wurde das Bleigallat sechsmal mit je 20 ccm kaltem Wasser gewaschen, wobei sich eine Gewichtsabnahme von 1 mg feststellen ließ. Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß zum Waschen des Niederschlages möglichst wenig mäßig warmes Wasser Verwendung finden soll. Wie viele Versuche gezeigt haben, genügt viermaliges Waschen mit Wasser von ungefähr 40°, wobei der Tiegel jeweils ganz mit Waschwasser voll zu füllen und vollkommen ablaufen zu lassen ist. Die auf diese Art in Lösung gehenden Bleimengen haben auf das Resultat keinen Einfluß. Nach erfolgter Fällung soll möglichst bald filtriert werden. Jedenfalls soll man die Fällung nicht über Nacht stehenlassen. In diesem Falle verfärbt sich der Niederschlag und die überstehende Lösung zeigt Opaleszenz (Versuch 23).

Fällung extrem kleiner Bleimengen.

Handelt es sich um die Fällung sehr kleiner Bleimengen (ungefähr 1 mg), dann wird man die Fällung in möglichst kleinem Flüssigkeitsvolumen (20 bis 30 ccm) bei zirka 80° mit der 80- bis 100fachen Gewichtsmenge an Fällungsmitteln durchführen (für je 1 mg Blei 0,1 g Gallussäure). Man wird anfangs nur eine leichte Trübung beobachten können; um einen gut filtrierbaren Niederschlag zu erhalten, muß man 8 bis 10 Stunden die Fällung stehen lassen und dann kalt filtrieren. Man wäscht mit zirka 30 ccm lauwarmem Wasser (siehe Versuch 24). Bei den letzten Versuchen mit den kleinsten Bleimengen wurde zur Herabsetzung der Löslichkeit des Bleiniederschlages Alkohol zugesetzt (Versuche 28, 29 und 30).

Diese Fällungsmethode kann auch zur Trennung von Wismut-Blei herangezogen werden, da Wismut schon in schwach salpetersaurer Lösung als basisches Wismutgallat $Bi(OH)_2C_6H_2(OH)_3COO$ zur Fällung kommt; nach Abfiltrieren dieses Niederschlages kann im Filtrat mit Natriumacetat das Blei zur Fällung gebracht werden. Die diesbezüglichen Versuche, sowie die Versuche mit Kupfer sind im Gange und werden später zur Veröffentlichung kommen.

Das Eprouvettenkolorimeter.

Beitrag zur vereinfachten und rascheren p_H-Messung in Mineral-, Trink- und Brauchwässern.

Von

H. Ballczo.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Jede genauere kolorimetrische p_H-Messung ist stets an das Vorhandensein gewisser optischer Einrichtungen und Apparate, wie Küvetten, Schaurohre mit planparallelen Platten, Keilen, Keilwannen und ähnlichen, für uns heute sehr kostbaren Gerätschaften gebunden. Die einfacheren von ihnen, welche meist mit offenen Gefäßen arbeiten, haben dazu noch den unwiderruflichen Nachteil, daß bei stark gashaltigen Mineralquellen, aber auch schon bei gewöhnlichen, etwas kohlensäurereicheren Trinkwässern die zu messende Indikatorfarbe in dem Maße, in dem die Kohlensäure entweicht, rasch nach der alkalischen Seite hin abklingt. Solcherart steht gewöhnlich der apparative Aufwand in keinem günstigen Verhältnis zur erreichten Genauigkeit. Der *Merck*sche Universalindikator gestattet jedoch leicht eine Schätzung auf einige hundertstel p_H-Werte genau. Im offenen Schälchen verglichen mit Pufferlösungen von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$ p_H-Werten konnte wegen Entweichen der Kohlensäure bloß eine Genauigkeit von einem $^1/_{10}$ p_H erreicht werden. Zufolge der Verhinderung einer Entgasung gelingt es mit dem nebenstehenden Modell I (Abb. 1) unschwer, diese Genauigkeit dennoch zu erreichen. Dadurch hat man genügend Zeit, sowohl der Farbe gemäß das ungefähre p_H zu schätzen als auch dieses durch Einreihung in die entsprechenden Pufferlösungen genauestens zu bestimmen. Hat das Wasser eine Eigenfarbe, so kann diese, wie aus Abb. 1 leicht zu ersehen ist, nach dem bekannten *Walpole*schen Prinzip kompensiert werden. Die beiden gekrümmten

Eprouvettenbodenflächen wirken wie planparallele Platten. Die Schichtdicke bleibt auch in der Krümmung unverändert. Die gekrümmte Bodenfläche der zweiten inneren, zum Abschluß dienenden Eprouvette hat noch den besonderen Vorteil, daß durch sie, nicht wie beim Verschluß von planparallelen Platten, Luftblasen leicht nach oben weggedrückt werden. Man verwendet in dieser einfachen Ausführungsform zweckmäßig etwa 3 ccm Wasser und ebensoviel verdünnter Pufferlösung mit je einem Tropfen einer *Merck*schen Universalindikatorlösung. Zur

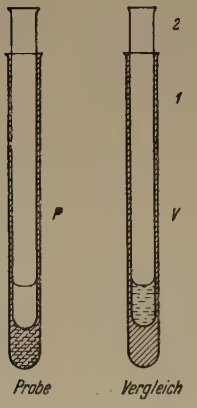


Abb. 1.

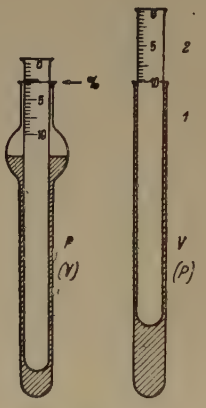


Abb. 2.

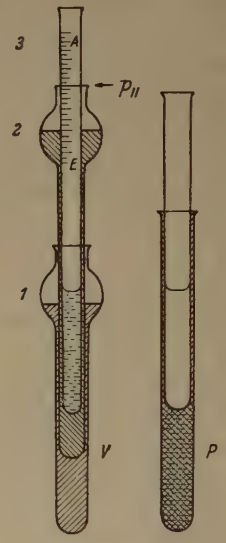


Abb. 3.

Kompensation wird in die zweite innere Eprouvette, welche zur Abdeckung der Probelösung dient, 3 ccm destilliertes Wasser und in die entsprechende Proberöhre der zum Vergleich dienenden Apparatur 3 ccm Untersuchungswasser gegossen. Modell II (Abb. 2) dient zur p_H-Bestimmung mit einfarbigen Indikatoren, wie sie von *Michaelis* und *Tillmans* verwendet wurden (wie z. B. m- und p-Nitrophenol). Diese Form der Ausführung läßt sich leicht durch Ausweitung der Außeneprouvette Nr. 1 zu einem entsprechend großen Kropf erhalten. Sie ersetzt voll ein Tauchkolorimeter und hat dazu noch den Vorteil der Kompensationsmöglichkeit. Zur genauen Beendigung der Messung kann am Schluß durch Zugießen der der Schichtdicke entsprechenden schwach eigenfarbigen Lösung der Fehler ausgeglichen werden. Dieses Modell eignet sich auch zur kolorimetrischen Bestimmung von Eisen, Kupfer, Titan und anderen mehr. Erweitert man die zweite innere Eprouvette ebenfalls und fügt eine genau passende dritte Eprouvette ein, welche man ebenso wie die erste Eprouvette festklemmt, so gelangt man zu einer Kombination, die mit allen Vorteilen der vorher beschriebenen Modelle eine

Keilwanne samt Kompensationsoptik zu ersetzen vermag (Abb. 3). Solcherart kann diese Ausführung zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration nach dem Verfahren von *Bjerrum* und *Arrhenius* (Doppelkeilkolorimeter!) Verwendung finden. Der jeweils vorher genau zu ermittelnde, am besten geeignete Indikator wird den üblichen bekannten Methoden entsprechend bereitet und statt in die beiden Keilhälften der Wanne in die erste und zweite Eprouvette gegossen.

Durch Verschieben des Mittelteiles Nr. 2 erreicht man bei fixem Schauteil Nr. 1, der auch hier zur Aufnahme der Kompensationsflüssigkeit dienen kann, eine dem p_H entsprechende Mischfarbe von alkalischem und saurem Indikator. Die p_H-Skala ist am besten empirisch durch Vergleich mit Pufferlösungen herzustellen und an der Außenwand der dritten Eprouvette mit einem Glasmesserchen einzuritzen. Die oft störend auftretenden Lichtreflexe sind durch Anlegen eines Silberspiegels an die Innenwand der obersten als Schauröhre dienenden Eprouvette (Nr. 2 oder 3) wirksam zu beheben. Die Versilberung erfolgt am besten mittels einiger Tropfen Formalinlösung nach den altbewährten Rezepten. Die Schauöffnung am Grunde der Röhre wird mit einem in verdünnte Salpetersäure getauchten Wattebäuschchen abgelöst. Die gut gespülte Eprouvette kann so auch als Kompensationsgefäß dienen. Eine dunkle Papierhülle um den unteren Teil des Kolorimeters und eine weiße, gut beleuchtete Unterlage vervollständigen den Ausschluß jeder weiteren Störung.

Das Eprouvettenkolorimeter ersetzt auf diese Weise mit den einfachsten Mitteln nicht nur sämtliche Methoden der Kolorimetrie, sondern übertrifft sie sogar durch seine einfache und rasche Handhabung sowie die Hintanhaltung jeder vorzeitigen Entgasung des Untersuchungswassers.

Bei entsprechender Wahl sehr dünnwandiger und schmaler Eprouvetten ist diese Methode auch für kleinste Wassermengen zu verwenden.

Über Amine des Acridins.

Von
L. Schmid und O. Friesinger.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Während über das Verhalten des Anilins gegenüber Aldehyden und Ketonen reichlich Versuchsmaterial vorliegt und auch über entsprechende Versuche am α-Aminopyridin einiges bekannt ist, sind die Amine des Acridins in dieser Richtung bisher nicht untersucht worden. Im folgenden soll nun von dem Verhalten zweier Acridinamine die Rede sein, nämlich dem 3,6-Diamino-acridin und dem 2-Äthoxy-6,9-diamino-acridin. Das letztere ist in Form seines milchsauren Salzes unter dem Namen Rivanol bekannt. Das 3,6-Diamino-acridin soll im folgenden mit I und das 2-Äthoxy-6,9-diamino-acridin als II bezeichnet werden.

In der ersten Versuchsreihe wurde das Verhalten von I gegenüber den aliphatischen Aldehyden Acetaldehyd, Propionaldehyd, Önanthol und Chloral untersucht. In keinem Fall war Reaktion eingetreten. Auch aliphatische Ketone waren mit I nicht in Reaktion zu bringen; ebensowenig reagierte das Acetophenon weder in freier Form noch in der seines Acetals. Völlig anders benahmen sich aromatische Aldehyde.

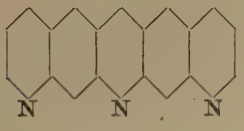
Benzaldehyd setzt sich mit I quantitativ um, und zwar so, daß auch bei wechselnden Versuchsbedingungen immer nur *eine* Aminogruppe von I mit der Aldehydgruppe in Reaktion tritt. Das Reaktionsprodukt ist beständig gegen 2 n-Natronlauge, während mit verdünnter Salzsäure bereits in der Kälte Spaltung in Benzaldehyd und I erfolgt.

Hydrierungsversuche, die die Doppelbindung zwischen dem Aminstickstoff- und dem Aldehydkohlenstoffatom aufheben sollten, scheiterten an der zu geringen Löslichkeit des Benzalproduktes in indifferenten Lösungsmitteln.

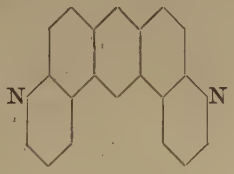
Ähnlich wie mit Benzaldehyd reagierte I auch mit Salicylaldehyd und mit Zimtaldehyd. In beiden Fällen war auch bei modifizierten Versuchs-

anordnungen immer nur *eine* Aminogruppe in Reaktion getreten. Das kristallisierte Reaktionsprodukt aus Salicylaldehyd hat das Zersetzungsintervall zwischen 292 und 295°; das Cinnamalprodukt, das ebenfalls kristallisiert, zersetzt sich bei 209 bis 210°. In ihren chemischen Eigenschaften sind beide Produkte ähnlich dem oben beschriebenen Benzaldehyd-Kondensationsprodukt.

Eine zweite Versuchsreihe hatte zum Ziel, an das vorhandene Ringsystem des Acridins einen bzw. zwei Pyridinringe anzugliedern. Da nun die aliphatischen Aldehyde mit I nicht in Reaktion treten, so konnte die Chinaldinsynthese nach *Döbner* und *v. Miller* dafür nicht verwertet werden. Die Synthese wurde daher nach der Methode von *Skraup* versucht. I reagierte lebhaft unter den Bedingungen der *Skraup*schen Reaktion und gibt in guter Ausbeute ein Kristallprodukt, dessen Analysen auf eine Verbindung von der Formel $C_{19}H_{11}N_3$ schließen lassen. Eine weitere Stützung dieser Summenformel erbrachten die Analysen seines Jodmethylats. Mit Methyljodid tritt nämlich Umsetzung zu einem Jodmethylat ein, wobei aber von drei im Molekül anzunehmenden Stickstoffatomen nur *eines* Jodmethyl addiert. Es sind also beide Aminogruppen von I in Reaktion getreten und das Reaktionsprodukt ist als ein System von fünf kondensierten Ringen also als ein Dipyridinoacridin, zu betrachten. Ob die Ringangliederung im Sinne einer angulären (A) oder einer linearen (B) Anellierung erfolgt ist, kann aus dem vorliegenden Versuchsmaterial nicht entschieden werden.



A



B

In einer dritten Versuchsreihe wurde II auf seine Reaktionsfähigkeit gegenüber Aldehyden und Ketonen geprüft. Dabei zeigte sich, daß mit Chloral, Önanthol und Aceton keine Reaktion eintritt. Auch dem Acetophenon und seinem Acetal gegenüber zeigte es sich völlig indifferent; ebensowenig reagierte es mit Benzophenon. Ganz anders aber im Falle der Verwendung von rein aromatischen Aldehyden, von denen der Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Zimtaldehyd zur Reaktion gebracht wurden. In allen drei Fällen war unter Abspaltung von Wasser Kondensation in dem Sinne eingetreten, daß sich ein Mol Aldehyd mit einem Mol der Base umgesetzt hatte. Ausnahmslos war also von zwei vorhandenen Aminogruppen jeweils nur eine in Reaktion getreten. Offen ist die Frage, welche der beiden Aminogruppen reagiert hat; darüber soll

in einer späteren Arbeit berichtet werden. Der chemische Charakter dieser Verbindungen ist analog dem des Benzalanilins. Sie sind bereits in der Kälte sehr empfindlich gegen verdünnte Salzsäure, hingegen recht beständig gegen 2 n-Natronlauge.

Experimenteller Teil.

Kondensation von I mit Benzaldehyd.

0,1 g von I wurde mit 0,18 g Benzaldehyd im Ölbad langsam auf 140° Badtemperatur angewärmt und 45 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Bei ca. 130° schmolz das Ganze durch und verwandelte sich in eine dunkelrote Masse. Nach dem Erkalten wurde überschüssiger Benzaldehyd mit Äther entfernt und das Rohprodukt aus Chloroformlösung mit Petroläther ausgefällt. Zersetzung im Vak. bei 195°, nachdem bereits von 160° an Veränderung an der Substanz wahrzunehmen ist.

$C_{20}H_{15}N_3$. Ber. C 80,81, H 5,05, N 14,14.
Gef. C 80,92, H 5,41, N 14,34.

Kondensation von I mit Salicylaldehyd.

0,1 g von I wurden mit 0,135 g Salicylaldehyd im Ölbad auf 160° erhitzt und $^1/_2$ Stunde bei dieser Temperatur belassen. Die eintretende Reaktion erkennt man an der Wasserabscheidung. Überschüssiger Aldehyd wird durch Waschen mit Äther entfernt. Nach Umkristallisieren aus Pyridin schmilzt das Produkt im Vak. unter Zersetzung bei 282 bis 287°.

$C_{20}H_{15}ON_3$. Ber. C 76,68, H 4,79, N 13,42.
Gef. C 76,64, H 4,45, N 13,61.

Das Produkt ist gelb. Es ist löslich in Chloroform, Pyridin, schwerlöslich in Alkohol, praktisch unlöslich in Benzol, Benzin und Aceton.

Kondensation von I mit Zimtaldehyd.

0,1 g von I wurden mit 0,16 g Zimtaldehyd im Ölbad $^1/_2$ Stunde auf 150° erhitzt. Nach wiederholtem Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther resultierten rotbraune Kristalle vom Vak.-Schmp. 209 bis 210° unter Zersetzung.

$C_{22}H_{17}N_3$. Ber. C 81,73, H 5,27, N 13,00.
Gef. C 82,07, H 5,48, N 13,16.

Skraupsche Reaktion mit I.

Eine gut verriebene Mischung von je 1 g von I und wasserfreier Arsensäure wird mit je 2 ccm Glycerin und konz. Schwefelsäure versetzt und in einem Rundkolben auf ein auf etwa 120° vorgewärmtes Sandbad gestellt. Bei ca. 140° setzt lebhafte Reaktion ein. Es wird 15 Min. auf

160 bis 180° erhitzt. Nach Eintragen in 100 ccm heißes Wasser und Ammoniakalischmachen wird von einem voluminösen, dunklen Niederschlag filtriert. Die getrocknete Fällung gibt beim Sublimieren bei 0,15 mm zwischen 160 und 240° eine kristallisierte Fraktion, welche nach dem Umkristallisieren aus Pyridin Nadeln vom Vak.-Schmp. 289° zeigt. Mischprobe mit I 247 bis 267°.

Die Verbindung ist praktisch unlöslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigester und Wasser; löslich in Pyridin. In verd. Salzsäure ist sie leicht löslich, und zwar mit violetter Farbe.

$C_{19}H_{11}N_3$. Ber. C 81,14, H 3,91, N 14,95.
Gef. C 80,89, H 4,13, N 15,06, 14,96.

Ihr Jodmethylat bildet gelbe Kristalle, welche im Vak. zwischen 290 und 297° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{20}H_{14}N_3J$. Ber. C 56,74, H 3,31, N 9,93, J 30,02.
Gef. C 57,20, H 3,51, N 10,29, J 30,25.

Kondensation von II mit Benzaldehyd.

0,5 g von II wurden mit 0,4 g Benzaldehyd 15 Min. auf 130° erhitzt. Bei 110° setzte lebhafte Reaktion ein, worauf das Reaktionsgemisch erstarrte. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei geringem Wasserzusatz resultierten gelbe Kristalle vom Vak.-Schmp. 224°.

$C_{22}H_{19}ON_3$. Ber. C 77,42, H 5,57, N 12,32, OC_2H_5 13,18,
Mol.-Gew. 341.
Gef. C 77,19, H 6,17, N 12,51, OC_2H_5 13,18,
Mol.-Gew. 348, 333,6 (Rast).

Die gelben Kristalle sind in Alkohol, Aceton löslich, weniger in Benzol, Chloroform und unlöslich in Äther.

Die Kondensation von II mit Salicylaldehyd wurde in gleicher Weise durchgeführt wie die mit Benzaldehyd. Das aus Alkohol und wenig Wasser in hellbraunen Kristallen erhältliche Reaktionsprodukt schmilzt unter Zersetzung bei 247°. Es ist löslich in Alkohol, weniger löslich in Aceton und unlöslich in Äther.

$C_{22}H_{19}O_2N_3$. Ber. C 73,95, H 5,32, N 11,77, OC_2H_5 12,60.
Gef. C 73,58, H 5,33, N 11,89, OC_2H_5 12,47.

Die Kondensation von II mit Zimtaldehyd sowie die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte in gleicher Weise wie beim Salicylaldehyd beschrieben. Rote Kristalle, die bei 203° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind löslich in Alkohol, Aceton, schwer löslich in Benzol und unlöslich in Äther.

$C_{24}H_{21}ON_3$. Ber. C 78,48, H 5,72, N 11,45, OC_2H_5 12,26.
Gef. C 77,95, H 6,02, N 11,39, OC_2H_5 12,52.

Studien über Phenoplaste.

(I. Mitteilung: Addition von Äthylenoxyd durch Phenole.)

Von

B. Becker und E. Barthell.

(Eingelangt am 17. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Bei der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd treten primär Phenolalkohole auf, die in Gegenwart von Alkali zu den härtbaren Resolen führen. Nach *H. v. Euler*[1] geht die Kondensation von den Methylolgruppen der Phenolalkohole aus, während die phenolischen Hydroxylgruppen an der Bildung und Härtung der Resole nicht unmittelbar beteiligt sein dürften.

Diese Feststellungen veranlaßten uns zu untersuchen, in welcher Weise die Härtung und die physikalischen Eigenschaften der Phenoplaste durch Umsetzungen an den phenolischen Hydroxylgruppen der Phenolalkohole und der Resole beeinflußt werden könnten.

Für die Durchführung der Versuche waren uns hinsichtlich der Wahl geeigneter Substanzen und der Versuchsbedingungen wegen der labilen Konstitution der Resole und der Phenolalkohole enge Grenzen gesetzt. Um vergleichbare Resultate zu erzielen, war es vor allem notwendig, die Umsetzungen bei niedriger Temperatur und in alkalischer Lösung vorzunehmen.

Ein Mittel, das diesen Bedingungen entsprach, fanden wir in Äthylenoxyd, das nach unseren Beobachtungen mit Resolen in alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur unter beachtlicher Wärmetönung reagiert, wobei sich die ursprünglich klare Lösung des Resols rasch trübt und in Schichten absetzt. Da diese Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd auch nicht umgesetztes Phenol enthielten, prüften wir zunächst an Modellversuchen das Verhalten von Äthylenoxyd gegenüber Phenolen.

Nach den Vorschriften der Literatur führt die Umsetzung von Phenol mit Äthylenoxyd zu Phenylglykoläther (I), wofür man äquivalente

[1] Z. angew. Chem. **54**, 458 (1941).

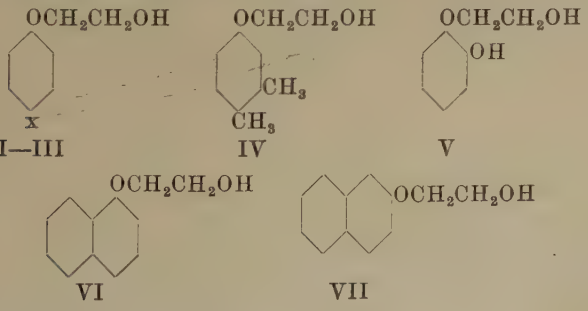
Mengen der beiden Komponenten entweder im Einschlußrohr auf 150°[2], oder in Gegenwart von 95%igem Alkohol und Natriumäthylat auf 70°[3], bzw. in Gegenwart von Alkalipulver auf 160°[4] erhitzt. Diese Vorschriften arbeiten in Abwesenheit von Wasser und bei höheren Temperaturen.

Unter den von uns gewählten Bedingungen: niedrige Temperaturen, wäßrige Lösung und Anwesenheit von Alkali, war daher die Bildung von Äthern nicht ohne weiteres zu erwarten. Wie jedoch weiter unten beschrieben, gelang uns die Herstellung der Glykoläther verschiedener Phenole auch unter diesen Voraussetzungen, z. T. in fast quantitativer Ausbeute.

Das Phenol wird in Alkali gelöst, die wäßrige Lösung unter den Siedepunkt des Äthylenoxyds abgekühlt und mit einem geringen Überschuß an gekühltem Äthylenoxyd versetzt. Nachdem die Raumtemperatur erreicht ist, steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches — besonders gegen das Ende der Umsetzung — rasch an, zuweilen bis auf über 90°. Die zwischen 35° und 50° auftretende Trübung der anfangs klaren Lösung des Phenolats zeigt den Beginn der Ätherbildung an. Am Schluß der Umsetzung setzt sich der Äther in der Regel zu Boden. Durch Abtrennen und Ausschütteln der alkalischen Lösung gewinnt man den Rohäther, der durch Destillation oder Umkristallisieren gereinigt wird.

Nach diesem Verfahren, welches gegenüber den bisher bekannten den Vorteil der einfacheren Ausführung besitzt, stellten wir nachstehende Verbindungen her:

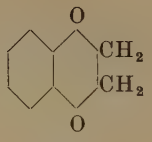
α-Oxy-β-phenoxy-äthan (I), — X = H,
α-Oxy-β-(4-chlorphenoxy)-äthan (II), — X = Cl,
α-Oxy-β-(4-methylphenoxy)-äthan (III), — X = CH_3,
α-Oxy-β-(3,4-dimethylphenoxy)-äthan (IV),
α-Oxy-β-(2-oxyphenoxy)-äthan (V),
α-Oxy-β-(1-naphthoxy)-äthan (VI),
α-Oxy-β-(2-naphthoxy)-äthan (VII).



[2] *Roithner*, Mh. Chem. **15**, 674, 678 (1894).
[3] *Boyd* und *Marle*, J. chem. Soc. London **105**, 2117 (1914).
[4] Schweiz. P. 208286, Kl. 36 q.

Weitere Phenolhomologen, wie z. B. Isopropyl- und Isobutylphenol, bzw. -kresol, ließen sich in gleicher Weise in die entsprechenden Äther überführen.

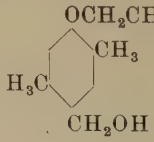
Bei einigen substituierten Phenolen beobachteten wir eine unterschiedliche Reaktionsfähigkeit. So tritt bei Tribromphenol keine Ätherbildung ein. Bei Brenzkatechin wird nur eine Hydroxylgruppe verätherт (V), da nur ein Hydroxylwasserstoff dissoziiert ist[5]. Aus diesem Äther erhielten wir durch Wasserabspaltung das Äthylen-o-phenylendioxyd (VIII), dessen Darstellung in der Literatur auf eine andere Weise beschrieben ist.



VIII

Das oben beschriebene Verhalten der Resole bei der Einwirkung von Äthylenoxyd ist, wie die vorstehenden Versuche zeigen, auf die Anwesenheit phenolischer Hydroxylgruppen zurückzuführen, mindestens aber auf die der Hydroxylgruppen der Oxybenzole, welche in den Resolen enthalten waren. Daher war noch das Verhalten der reaktionsfähigen Stellen der Phenolalkohole und der Resole selbst gegenüber Äthylenoxyd aufzuklären.

In einer zweiten Mitteilung wird gezeigt, daß auch die Phenolalkohole in die entsprechenden Äther übergeführt werden können, wobei die Methylolgruppe nicht in Reaktion tritt. So konnten wir neben anderen, bisher nicht beschriebenen Verbindungen aus p-Xylenolalkohol das härtbare α-Oxy-β-(2,5,-dimethyl,-4-methylolphenoxy)-äthan darstellen (IX), aus dem wir durch Erhitzen auf 190 bis 200° unter Verlust von Wasser und Formaldehyd das entsprechende Diphenylmethanderivat (X) erhielten. Hierdurch konnte der Beweis für die Härtbarkeit der von uns dargestellten Äther erbracht werden.

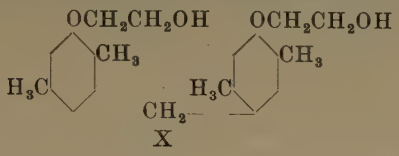


IX

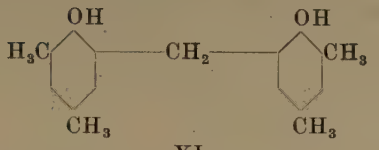
Anderseits war zu dem Verhalten der Resole gegenüber Äthylenoxyd eine weitere Analogie durch die Reaktionsfähigkeit, welche wir an dem Di-as·m-Xylenylmethan (XI) beobachten konnten, gegeben. Diese Sub-

[5] *Thiel* und *Roemer*, Z. physik. Chem. **63**, 732 (1908). — *Hantzsch*, Z. phys. Chem. **48**, 318 (1904).

stanz reagiert nämlich unter den gleichen äußeren Erscheinungen wie die hier beschriebenen Oxybenzole und Phenolalkohole mit Äthylenoxyd.



X



XI

Experimenteller Teil.

1. α-Oxy-β-phenoxy-äthan (I).

140 g Phenol wurden in 400 g NaOH (d = 1,4) und 100 g Wasser gelöst und mit 75 g vorher abgekühltem Äthylenoxyd versetzt. Das Gemisch nahm langsam die Raumtemperatur an, worauf sich die Temperatur innerhalb 45 Minuten auf 72° erhöhte. Verluste von Äthylenoxyd durch Verdampfen wurden nicht beobachtet. Die anfangs klare Lösung trübte sich bei 30° und trennte sich bei weiterem Temperaturanstieg in zwei Schichten. Das ausgeschiedene Öl wurde abgetrennt und die wäßrige Lösung ausgeäthert. Das gewonnene Produkt wurde im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei 137° und 25 mm Hg über. Ausbeute: 81 g (39% d. Th.).

Ber. C 69,58, H 7,25 Gef. C 69,26, H 7,50.

Die Substanz gibt mit $FeCl_3$ keine Farbreaktion und mit Bleiacetat keine Fällung. In Wasser ist sie unlöslich, wird aber von den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht gelöst. Entgegen den Angaben von *Roithner*[2] ist sie in konz. KOH nicht löslich. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde der Ester erhalten. Er destillierte unter normalem Druck bei 243°. Die Verseifungszahl zeigte einen Acetylrest an:

0,2155 g Subst.: verbr. 68,5 mg KOH Ber. 66,0 mg KOH.

2. α-Oxy-β-(4-chlorphenoxy)-äthan (II).

128 g p-Chlorphenol wurden in 700 g NaOH (d = 1,295) gelöst und, wie vorher beschrieben, mit 66 g Äthylenoxyd versetzt. Temperaturanstieg auf 65° innerhalb einer Stunde, Aufarbeitung wie bei 1. Das α-Oxy-β-(4-chlorphenoxy)-äthan siedet bei 174° und 25 mm Hg. Die Substanz zeigt ähnliche Eigenschaften wie I. Ausbeute: 25 g (14,5% d. Th.).

Benzolderivat: 20 g II wurden mit einer Mischung von 16,5 g Benzoylchlorid und 100 g Pyridin behandelt. Das Reaktionsgemisch

wurde in 1000 ccm einer gesättigten, eisgekühlten Kochsalzlösung eingerührt, wobei sich der Ester in weißen Kristallen abschied. Schmp. 64,° nach Umkristallisieren aus Aceton. Durch Verseifung wurde die Anwesenheit eines Benzoylrestes bestätigt:

0,2111 g Subst.: verbr. 42,5 mg KOH, ber. 42,7 mg KOH.

3. α-Oxy-β-(4-methylphenoxy)-äthan (III).

200 g p-Kresol wurden in 300 g NaOH (d = 1,4) und 100 ccm Wasser gelöst, bei zirka 8° mit 100 g Äthylenoxyd versetzt und wie oben aufgearbeitet. Temperaturanstieg auf 70°. Sp. 142° bei 22 mm Hg. Schmp. 45°. Ausbeute: 138 g (49% d. Th.).

Ber. C 71,00, H 7,90 Gef. C 70,87, H 7,94.

4. α-Oxy-β-(1,2-dimethylphenoxy)-äthan (IV).

20 g 1,2-Dimethyl-4-oxy-benzol wurden in 174 g NaOH (d = 1,055) gelöst und wie üblich, mit 12 g Äthylenoxyd versetzt. Die Temperatur stieg innerhalb von 4 Stunden auf 56°. Das nach der Aufarbeitung gewonnene gelbe Öl wurde durch Fraktionieren im Vakuum gereinigt. Sp. 165° bis 166° bei 28 mm Hg. Ausbeute: 23,5 g (86% d. Th.).

Ber. C 72,25, H 8,44 Gef. C 72,11, H 8,29.

Die Aufspaltung des Äthers mit rauchender Bromwasserstoffsäure ergab 1,2-Dimethyl-4-oxy-benzol und 1,2-Dibromäthan: 1 g IV wurde mit 5 g HBr (d = 1,7) 1 Stunde in einer Schliffapparatur unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit 10 ccm Wasser verdünnt und nach Neutralisation mit Kaliumkarbonat ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde getrocknet und in einem Ölbad fraktioniert. Bei 130° bis 132° ging Dibromäthan, bei 224° bis 225° destillierte das 1,2-Dimethyl-4-oxy-benzol über, welches nach dem Erkalten erstarrte und nach Umkristallisieren aus Essigester einen Schmp. 63,5° hatte.

5. α-Oxy-β-(2-oxy-phenoxy)-äthan (V).

33 g Brenzkatechin wurden in 160 ccm Wasser gelöst, auf 8° gekühlt und mit 10 g Äthylenoxyd von gleicher Temperatur versetzt. Unter mäßigem Rühren wurden 7 g NaOH (d = 1,5) tropfenweise zugegeben. Die Temperatur stieg in 10 Stunden auf 45°. Bei der Neutralisation mit verdünnter HCl schied sich ein dunkelbraunes Öl ab, welches im Vakuum bei 218° bis 219° und 25 mm Hg fraktioniert wurde. Nach mehrfachem Umkristallisieren des zu einer weißen Masse erstarrten Destillates aus Chloroform hatte es einen Schmp. 98°. Ausbeute: 6,8 g (14,7% d. Th.).

Ber. C 62,35, H 6,90 Gef. C 62,21, H 6,82.

Der p-Toluolsulfosäureester wurde erhalten durch einstündiges Schütteln von 2 g V in 32 g NaOH (d = 1,045) und 5 g p-Toluolsulfo-

chlorid in 4,5 ccm Benzol. Die benzolische Lösung wurde hierauf abgetrennt, getrocknet, filtriert und mit Petroläther gefällt. Der abgesaugte Niederschlag (2,1 g) zeigte nach mehrfachem Umkristallisieren aus Xylol einen Schmp. 79° bis 80°. Die Verseifung ergab:

0,2333 g Subst. verbr. 42,9 mg KOH, ber. 41,8 mg KOH.

Äthylen-o-phenylendioxyd: 6 g V wurden mit 4 g P_2O_5 destilliert, das nach neuerlicher Destillation und Fraktionierung im Vakuum erhaltene klare, flüssige VIII besitzt den Sp. 214°. Ausbeute: 3,3 g.

Ber. C 70,55, H 5,92 Gef. C 70,39, H 5,94.

6. α-Oxy-β-(1-naphthoxy)-äthan (VI).

50 g α-Naphthol, gelöst in 120 g NaOH (d = 1,220), wurden mit 20 g Äthylenoxyd unter 8° versetzt. Innerhalb einer Stunde stieg die Temperatur auf 89°. Nach Neutralisation mit verdünnter Salzsäure wurde das ausgefallene Reaktionsgemisch wie bei den früheren Versuchen beschrieben, aufgearbeitet und das Rohprodukt fraktioniert. VI ging bei 315° und 760 mm Hg über. Ausbeute: 62 g (95,5% d. Th.).

Ber. C 76,50, H 6,39 Gef. C 76,38, H 6,42.

7. α-Oxy-β-(2-naphthoxy)-äthan (VII).

50 g β-Naphthol wurden in 170 g NaOH (d = 1,35) gelöst und mit 20 g Äthylenoxyd wie oben versetzt und aufgearbeitet. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzin hatte VII den Schmp. 64°. Ausbeute: 63,5 g (97,8% d. Th.).

Ber. C 76,50, H 6,39 Gef. C 76,61, H 6,48.

Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.

III. Mitteilung: Versuche über die durch verschiedene Benzochinon- und Naphthochinonderivate verursachte Methämoglobinbildung in vitro.

Von

O. Hoffmann-Ostenhof, W. Weis und O. Kraupp.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium und dem Pharmakologischen Institut der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Einleitung.

In den ersten Mitteilungen dieser Reihe haben wir über die Hemmung der Aktivität der Urease[1] und der Blutkatalase[2] durch verschiedene Antibiotica und insbesondere durch verschieden substituierte Benzochinon- und Naphthochinonderivate berichtet. Wir sind zur Zeit dabei, auch weitere Fermentsysteme auf ihre Hemmbarkeit durch die genannten Substanzen zu prüfen. Wir haben diese Versuche angestellt, um zu untersuchen, ob die durch diese Antibiotica verursachte antibakterielle Wirkung in einem kausalen Zusammenhang mit der denselben Stoffen zukommenden Inhibitorwirkung gegenüber den erwähnten Fermentsystemen steht.

Zur Klärung dieser Frage ordneten wir die Intensitäten der fermenthemmenden Wirkung der einzelnen Substanzen und diejenigen der antibakteriellen Wirkung derselben Substanzen nach ihrer Größe in Reihen und verglichen diese miteinander. Wenn in beiden Reihen dieselben Substanzen die stärksten Wirkungen zeigten und die Reihenfolge der verschiedenen Antibiotica eine weitgehende Übereinstimmung erkennen

[1] *O. Hoffmann-Ostenhof* und *W. H. Lee*, Mh. Chem. **76**, 180 (1946).
[2] *O. Hoffmann-Ostenhof* und *E. Biach*, Mh. Chem. **76**, 319 (1947).

ließe, so wäre der Schluß erlaubt, daß die antibakterielle Wirkung ihre Ursache in der Hemmung des geprüften Fermentsystems hat.

Schon einige Zeit vor unseren Versuchen haben *R. Kuhn* und *H. Beinert* die Hemmwirkung verschiedener bakteriostatisch wirksamer Chinone auf Carboxylase geprüft und *K. Wallenfels*[3], der über diese Arbeiten berichtet, hat auf Grund einiger vorhandener Parallelismen auf einen engen Zusammenhang zwischen anticarboxylatischer und bakteriostatischer Wirkung geschlossen. Wir können uns dieser Meinung nicht anschließen, da die Übereinstimmung in der von *Wallenfels* veröffentlichten Tabelle der anticarboxylatischen Wirkung der Chinone mit den in derselben Arbeit referierten Tabellen der bakteriostatischen Wirkung uns in Anbetracht der Unstimmigkeiten bei verschiedenen Substanzen nicht überzeugend erscheint. So zeigen das p-Benzochinon und das 2-Chlornaphthochinon, deren antibakterielle Wirkung sehr gering ist, starke Carboxylasehemmung.

Bei unseren Versuchen konnten wir überhaupt keine Übereinstimmung zwischen der fermenthemmenden und der antibiotischen Wirkung feststellen. Wir glauben deshalb annehmen zu müssen, daß die antibakterielle Wirkung in keinem ursächlichen Zusammenhang mit den bisher geprüften Hemmeffekten gegenüber Urease, Katalase und auch Carboxylase steht. Damit wollen wir durchaus nicht die Hypothese ablehnen, daß die antibakterielle Wirkung der Chinone auf der Hemmung eines für den Bakterienstoffwechsel notwendigen Fermentsystems beruht; es ist durchaus möglich, daß der Mechanismus der antibakteriellen Wirkung der Chinone die Folge der Hemmbarkeit eines anderen Fermentsystems als der genannten ist.

Wir konnten bei unseren Versuchen aber auch eine andere Feststellung machen. Sowohl bei der Urease als auch bei der Katalase konnten wir eine gewisse Parallelität zwischen der Hemmwirkung von Chinonen und ihrem Oxydations-Reduktionspotential beobachten. Diese Übereinstimmungen gelten allerdings nicht für die gesamte Reihe von Chinonen, sondern lassen sich nur in Gruppen von Chinonen ähnlicher Konstitution feststellen. Völlig aus der Reihe fallen Substanzen mit stärker abweichendem Bau, wie z. B. das 1,2-Naphthochinon, das einzige auf seine Fermentwirkung geprüfte Orthochinon, welches eine viel höhere Hemmwirkung zeigt, als ihm auf Grund seines Redoxpotentials zukommen sollte. Immerhin läßt sich eine gewisse Übereinstimmung zwischen Inhibitorwirkung und Redoxpotential feststellen. Dies gilt nur für die Systeme der Urease und Katalase; bei der von *Kuhn* und *Beinert* auf ihre Hemmbarkeit durch Chinone untersuchten Carboxylase besteht anscheinend überhaupt keine Übereinstimmung zwischen Hemmwirkung und Redoxpotential.

---

[3] Chemie 58, 1 (1945).

Um die Frage des Einflusses des Redoxpotentials auf die biochemische Wirkung verschiedener Chinone weiter zu prüfen, haben wir uns nunmehr die Aufgabe gestellt, die Methämoglobinbildung durch die verschiedenen Chinonderivate zu untersuchen, einen biochemischen Prozeß, bei dem dem Redoxpotential ohne Zweifel eine bedeutsame Rolle zukommen muß, da es sich hier ja um die Oxydation des im Hämoglobin eingebauten zweiwertigen Eisens zu dreiwertigem Eisen handelt.

Die Methämoglobinbildung durch Benzochinon wurde besonders im Laboratorium von *W. Heubner*, aber auch von anderen Autoren bereits ausführlich bearbeitet. In einem Referat über Methämoglobinbildung führt *W. Heubner*[4] die Reaktion des Hämoglobins mit dem Chinon auf das Bestehen einer Spannung zwischen zwei Redoxsystemen zurück, die er mit folgendem Bild symbolisiert:

Die Bedingungen für die Bildung des rechtsstehenden Paares werden mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration günstiger, was vermutlich mit der gleichgerichteten Zunahme des Redoxpotentials des Chinon-Hydrochinonsystems im Zusammenhang steht. Über die quantitativen Zusammenhänge der Methämoglobinbildung durch p-Benzochinon hat *R. Meier*[5] mit spektroskopischen und gasometrischen Methoden Untersuchungen angestellt; er vergleicht die Wirkung des Chinons mit derjenigen des Ferricyankaliums und findet, daß bei $p_H = 5$ Chinon fast genau so stark mit Hämoglobin reagiert wie Ferricyankalium, während bei neutraler Reaktion ein zehnfacher Überschuß von Chinon notwendig ist, um 90% der Wirksamkeit des Ferrikomplexes zu erreichen.

Wir überlegten nun, daß, da wir ja bei den Chinonen nach *O. Dimroth*[6] eine annähernd dynamisch homologe Reihe vor uns haben, die Reaktionsfähigkeit der Chinone der von *Dimroth* angegebenen Formel

$$\log \frac{k_2}{k_1} = m\,(E_2 - E_1)$$

entsprechen müßte. In dieser Formel bedeuten hier k_1 und k_2 die Gleichgewichtskonstanten

$$k = \frac{[\text{Met} - \text{Hb}] \cdot [\text{Hydrochinon}]}{[\text{Hb}] \cdot [\text{Chinon}]}$$

für die beiden zu vergleichenden Chinone, E_1 und E_2 die Redoxpotentiale, die ja für die meisten Chinone bekannt sind und schließlich m einen konstanten Proportionalitätsfaktor.

[4] Ergebn. Physiol. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. **43**, 9 (1940).
[5] Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **108**, 280 (1925).
[6] Z. Angew. Chem. **46**, 571 (1933).

Bei unseren Versuchen kam es daher darauf an, möglichst Bedingungen zu finden, bei denen wir vergleichbare Gleichgewichte erhalten konnten. Wir versprachen uns davon eine Wirkungsreihe der verschiedenen Chinone, die uns Aufklärung über die Rolle des Redoxpotentials bei der Methämoglobinbildung geben sollten; weiters auch Parallelen zu den Wirkungsreihen der Chinone bei den besprochenen Fermentsystemen, womit wir auch zur Erklärung des Wirkmechanismus der Fermenthemmung einen Beitrag leisten wollten. Schließlich erschien uns das Problem auch vom pharmakologischen und toxikologischen Standpunkt aus interessant, da ja beispielsweise die Vitamin-K-Präparate sämtlich Naphthochinonderivate sind, und man auch daran denken könnte, die starke antibakterielle Wirkung von Substanzen wie dem 4-Methoxytoluchinon oder dem Methylnaphthazarin therapeutisch auszunützen.

Methodik.

Nach einer Arbeit von *W. Heubner*[7] ist Hunde- oder Katzenblut das geeignetste Medium zum Studium der Methämoglobinbildung. Wir verwendeten daher Hundeblut, das wir aus einer Beinvene entnahmen. Die Wirkung der Chinone wurde sowohl an durch Hämolyse freigesetztem Hämoglobin als auch an unversehrten Erythrozyten untersucht.

Zur Hämolyse wurden 20 ccm Blut sofort nach der Entnahme mit destilliertem Wasser auf 500 ccm verdünnt und nach 10 Minuten Stehen zur vollständigen Klärung zentrifugiert. 12,5 ccm des Hämolysats wurden in einen Meßkolben zu 50 ccm gegeben, dazu setzte man 5 ccm Phosphatpuffer ($p_H = 6{,}8$), eine abgemessene Menge der zu untersuchenden Chinonlösung (bei den meisten Versuchen 6.10^{-6} g-Mol des entsprechenden Chinons in Äthylalkohol gelöst) und füllte mit destilliertem Wasser auf. Alle Flüssigkeiten waren vor der Mischung auf die Versuchstemperatur gebracht worden; die Meßkolben mit der Mischung blieben bis zur kolorimetrischen Bestimmung temperaturkonstant. Die Versuchstemperaturen waren 9° und 20°, die erstere Temperatur erhielten wir konstant durch Einstellen der Gefäße in fließendes Leitungswasser, zur Einstellung auf 20° wurde ein Thermostat verwendet.

Zur Untersuchung der Wirkung auf unversehrte Erythrozyten wurden 10 ccm Blut mit physiologischer Kochsalzlösung auf 250 ccm verdünnt. Davon wurden 12,5 ccm in einen Meßkolben zu 50 ccm gegeben, dazu setzte man 5 ccm Phosphatpuffer, eine abgemessene Menge der zu untersuchenden Chinonlösung und füllte mit physiologischer Kochsalzlösung auf. Da die kolorimetrische Messung nur an hämolysiertem Blut möglich ist, mußten wir nach der vorgesehenen Einwirkungszeit die Erythrozyten hämolysieren. Um aber bei der Hämolyse eine Reaktion der Chinone

[7] J. Pharmacol. exp. Therapeut. **30**, 273 (1927).

mit dem freigesetzten Hämoglobin auszuschließen, wurden die Erythrozyten vor der Hämolyse in der Zentrifuge dreimal mit physiologischer Kochsalzlösung gewaschen und dann erst hämolysiert. Das Hämolysat mußte neuerdings mit Phosphatpuffer versetzt und mit destilliertem Wasser auf das ursprüngliche Volumen von 50 ccm gebracht werden.

Das entstandene Methämoglobin wurde in einem photoelektrischen Kolorimeter nach *R. Havemann*[8] nach einer Vorschrift von *R. Havemann*, *F. Jung* und *B. v. Issekutz* jun.[9], die in weniger wesentlichen Teilen nach persönlichen Mitteilungen von *R. Havemann* abgeändert war, gemessen. Die Methode beruht auf folgender Überlegung: Neutrales und saures Methämoglobin zeigen im Rot einen Absorptionsstreifen, dessen Maximum bei $\lambda = 630\ m\mu$ liegt. Im gleichen Teil des Spektrums haben weder Oxyhämoglobin noch Cyanmethämoglobin eine nennenswerte Absorption. Nach Zusatz einiger Tropfen einer konzentrierten Lösung von Kaliumcyanid zu einer Methämoglobinlösung muß also die vor dem Zusatz gemessene Absorption praktisch völlig verschwinden. Die Größe der Differenz der Meßwerte vor und nach Zusatz des Kaliumcyanids gibt ein Maß für die Konzentration an Methämoglobin in der Lösung. Diese Differenz ist von der Gesamtkonzentration des Hämoglobins in der Lösung unabhängig und wird auch durch die Anwesenheit anderer Farbstoffe kaum gestört. Der Wert der Methode wird noch dadurch erhöht, daß die Farbreaktion mit Kaliumcyanid für Methämoglobin spezifisch ist. Es ist allerdings notwendig, daß die Messung im roten Spektralbereich erfolgt, weshalb alles Licht mit Wellenlängen unter 605 $m\mu$ durch Zwischenschalten geeigneter Filter ausgeschlossen werden muß. Wir verwendeten die auch von *Havemann* angegebenen Filter OG_3 2 mm und RG_1 2 mm (*Schott*).

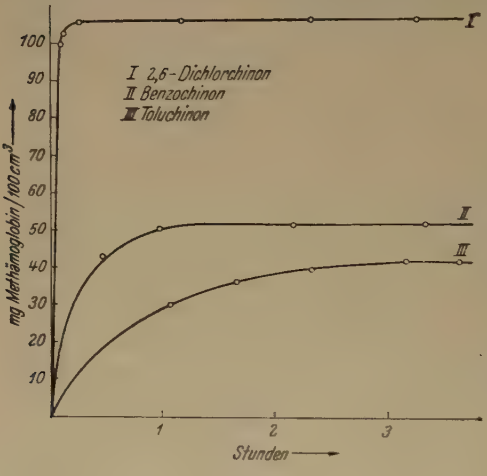


Abb. 1.

Für quantitative Bestimmungen ist die Aufstellung einer Eichkurve unter Verwendung des mit Phosphatpuffer versetzten 1 : 100 verdünnten Bluthämolysats notwendig. Diesem werden berechnete Mengen Kalium-

[8] Biochem. Z. **301**, 105 (1939); **306**, 224 (1940).
[9] Biochem. Z. **306**, 224 (1940).

ferricyanid zugesetzt. Grundlage: 1 Mol Kaliumferricyanid Mol.-G. = 329) bewirkt die Umwandlung von 1 Mol Hämoglobin (Mol.-G. = 17000) in Methämoglobin.

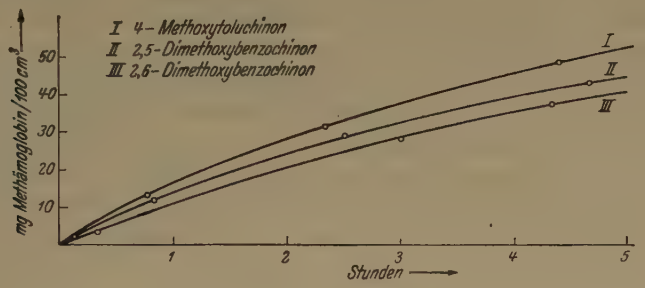


Abb. 2.

Die Bestimmung des Methämoglobingehaltes der mit verschiedenen Chinonen versetzten Blutproben wurde in verschiedenen Zeitabständen nach Zusatz des Chinons vorgenommen (einige Minuten bis 5 Stunden).

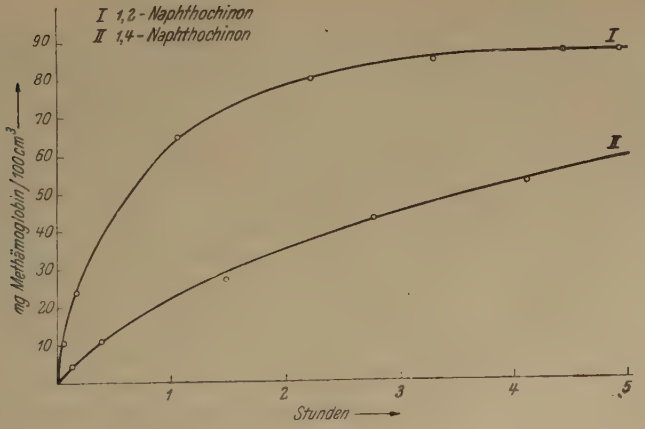


Abb. 3.

Die im Kolorimeter festgestellte Differenz der Absorption vor und nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumcyanidlösung ergab an Hand der Eichkurve den Methämoglobingehalt.

Ergebnisse und Diskussion.

Unsere Absicht, möglichst gut vergleichbare Werte zu erhalten, konnten wir nicht in vollem Umfange verwirklichen. Trotz einer Anzahl von Versuchen gelang es nicht, Bedingungen zu finden, bei welchen alle

geprüften Substanzen ein stabiles Gleichgewicht zwischen Hämoglobin und Methämoglobin verursachten.

Die Standardblutlösung, die zur Anwendung gelangte, enthielt bei Annahme des Äquivalentgewichtes von Hämoglobin mit 17000 $0{,}8 \cdot 10^{-4}$ Äquivalente Hämoglobin im Liter, während es sich zur Erreichung des Gleichgewichtes am günstigsten erwies, die Chinone in dreifachem Überschuß zuzusetzen. Entsprechend der Annahme, daß 1 Mol Chinon theoretisch imstande ist, 2 Äquivalente Hämoglobin zu oxydieren, wurden daher $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter Chinon angewandt. Alle Chinone wurden in der Vergleichsreihe in Alkohol gelöst zugegeben; weiter unten werden wir über den Einfluß des Alkoholzusatzes auf die Methämoglobinbildung berichten.

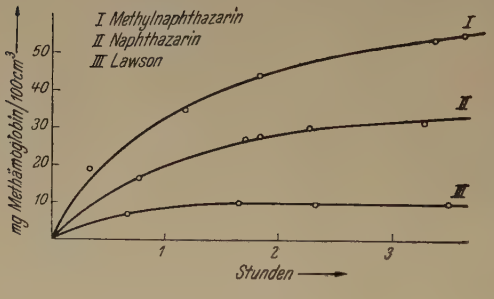


Abb. 4.

Das p_H war bei sämtlichen Versuchen durch den Zusatz einer Phosphatpufferlösung von $p_H = 6{,}8$ bestimmt. In der Vergleichsreihe arbeiteten wir bei einer Temperatur von 9°; es wurden aber auch einige Versuche bei 20° durchgeführt.

Zur Veranschaulichung unserer Resultate geben wir unsere Messungen in Zeit-Konzentrationsdiagrammen wieder. Abb. 1 zeigt die Methämoglobinbildung durch Benzochinon, Toluchinon und 2,6-Dichlorchinon unter den beschriebenen Bedingungen. Es wurden gut reproduzierbare Gleichgewichte erhalten; die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion scheint von der Höhe der Gleichgewichtskonzentration an Methämoglobin abhängig zu sein. In Abb. 2 bringen wir die Methämoglobinbildung durch drei Methoxyderivate des Benzochinons; Gleichgewichte wurden nicht erreicht, die Kurven verlaufen fast linear. Nicht in den Kurven scheint von den Derivaten des Benzochinons das Trichlormethylchinon auf, dessen Kurvenverlauf noch steiler ist als der des 2,6-Dichlorchinons; es oxydiert das gesamte in der Lösung befindliche Hämoglobin, und der erreichte Endwert an Methämoglobin (136 mg/100 ccm) ist daher nur als Mindestwert zu betrachten. Die Chloranilsäure (2,5-Dichlor-3,6-dioxy-Benzochinon) zeigt überhaupt keine Methämoglobinbildung.

In Abb. 3 zeigen wir den Kurvenverlauf bei 1,2- und 1,4-Naphthochinon. Während das Orthochinon bald ein Gleichgewicht erreicht, dessen Methämoglobinkonzentration übrigens höher liegt als die des Benzochinons, zeigt das 1,4-Naphthochinon eine Kurve, die ähnlich wie diejenigen der Methoxychinone fast linear verläuft. Abb. 4 zeigt die geprüften Oxyderivate des 1,4-Naphthochinons, das Lawson (2-Oxy-1,4-naphtho-

chinon), das Naphthazarin (5,8-Dioxy-1,4-naphthochinon) und das 2-Methylnaphthazarin. Das Lawson erweist sich als ein sehr schwacher Methämoglobinbildner, wobei sich ein Gleichgewicht auf einer sehr niedrigen Methämoglobinkonzentration einstellt, während Naphthazarin und Methylnaphthazarin keine Gleichgewichtskonzentrationen erreichen; sie sind relativ starke Methämoglobinbildner. Im Falle des Naphthazarins haben wir nach etwa 14 Stunden und dann später eine konstante Gleichgewichtskonzentration von 56 mg/100 ccm an Methämoglobin gemessen; der Wert erscheint uns allerdings nicht als genügend verläßlich, da wir feststellen konnten, daß nach längerem Stehenlassen als 5 Stunden unkontrollierbare Sekundärprozesse das Resultat verändern können.

Um den Vergleich mit den Redoxpotentialen durchführen zu können, geben wir in folgender Tabelle die von verschiedenen Autoren angegebenen Redoxpotentiale der geprüften Substanzen wieder, soweit sie unseres Wissens bis jetzt gemessen wurden. Die Autoren haben ihre Messungen allerdings bei unterschiedlichem p_H und in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen; wir geben daher den Wert umgerechnet auf E_0/Chinhydron wieder und erhalten dadurch eine vergleichbare Reihe, da die Kurven der p_H-Abhängigkeit für alle gemessenen Chinone parallel gehen[10].

Tabelle. Reduktions-Oxydationspotentiale der auf ihre Fähigkeit zur Methämoglobinbildung untersuchten Chinone.

Substanz	E_0/Chinhydron in mV	Lösungsmittel	Autor
p-Benzochinon	0	a	11
Toluchinon	—55	a	11
4-Methoxytoluchinon	bisher nicht gemessen		
2,6-Dimethoxychinon	—182	b	12
2,5-Dimethoxychinon	—235	b	12
2,6-Dichlorchinon	+33	a	11
Chloranilsäure	—247	a	11
Trichlormethylchinon	bisher nicht gemessen		
1,2-Naphthochinon	—118	c	13
1,4-Naphthochinon	—253	c	13
2-Oxy-1,4-naphthochinon	—334	c	13
Naphthazarin	—320	c	13
Methylnaphthazarin	—373	c	13

Lösungsmittel: a 5% H_2SO_4 in Eisessig,
b 5% 0,5-n HCl in Alkohol,
c 50%iger Alkohol, 0,1-n HCl, 0,2-n LiCl.

Wie schon erwähnt und aus den Abbildungen ersichtlich, ist es uns nicht bei allen Chinonen gelungen, vergleichbare Gleichgewichtskonzen-

[10] Vgl. *L. Michaelis*, Oxydations-Reduktionspotentiale. Berlin. 1932.

trationen in der Versuchszeit zu erreichen. Aber auch in diesen Fällen ergibt die Anwendung der im einleitenden Teil erwähnten Gleichung von *Dimroth* keine konstanten Werte für den Proportionalitätsfaktor *m*. Wir sehen ganz vom Fall des 1,2-Naphthochinons ab, das sogar eine höhere Methämoglobinkonzentration erzeugt als das Benzochinon, obwohl es ein viel niedrigeres Redoxpotential besitzt. Aber auch dort, wo Redoxpotential und Methämoglobinbildung konform gehen — Benzochinon, Toluchinon, 2,6-Dichlorchinon und Lawson — ergibt die Ausrechnung von *m* Werte, die fast um eine Zehnerpotenz untereinander verschieden sind. Die Gleichung von *Dimroth* läßt sich also anscheinend auf die Methämoglobinbildung durch die Chinone, die ja doch annähernd eine dynamisch homologe Reihe darstellen, nicht anwenden. Die Bildung des Methämoglobins kann daher nicht mit Dehydrierungsreaktionen, wie sie *Dimroth* (l. c.) anführt, verglichen werden.

Bei denjenigen Substanzen, die in der Versuchszeit keine Gleichgewichtseinstellung verursachen, läßt sich ein qualitativer Vergleich durchführen, indem man die Anfangsgeschwindigkeiten der Methämoglobinbildung miteinander vergleicht. Leider ergibt die Versuchsanordnung gerade am Anfang der Reaktion weniger genaue Werte; immerhin kann man aus späteren Messungen die Anfangskonzentrationen befriedigend intrapolieren. Wir erhalten dann, wenn man nach der Größe der Anfangsgeschwindigkeiten ordnet, folgende Reihe: Methylnaphthazarin, 1,4-Naphthochinon, Naphthazarin, 4-Methoxytoluchinon, 2,5-Dimethoxybenzochinon und 2,6-Dimethoxybenzochinon. Erstaunlicherweise steht hier das Methylnaphthazarin, das von allen besprochenen Substanzen das niedrigste Redoxpotential hat, an erster Stelle; auch sonst können wir keine dem Redoxpotential entsprechende Reihung feststellen.

Es kann also angenommen werden, daß das Redoxpotential bei einer biologischen Oxydation, wie wir sie hier vor uns haben, keine ausschlaggebende Rolle spielt; konstitutionsbedingte Faktoren, die noch nicht berechnet werden können, überlagern anscheinend seinen Einfluß.

Die beschriebene Reihung nach der Methämoglobinbildung zeigt aber auch nur entfernte Ähnlichkeit mit denjenigen, die wir erhalten, wenn wir die Hemmwirkungen gegenüber der Aktivität von Urease, Carboxylase und Katalase als Kriterium anwenden. Völlig parallel verhalten sich nur 1,2-Naphthochinon, p-Benzochinon, Toluchinon und Chloranilsäure; letztere hemmt weder Urease noch Katalase und bildet auch kein Methämoglobin, das 1,2-Naphthochinon wirkt in allen Fällen stärker als das Benzochinon und dieses wieder stärker als das Toluchinon. Die Reihung

---

[11] Dissertationen *H. Kessler*, Würzburg 1935; *R. Schütz*, Würzburg 1924.
[12] *J. B. Conant* und *L. F. Fieser*, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1867 (1924).
[13] *K. Wallenfels* und *W. Moehle*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 924 (1943).

der übrigen Substanzen weist kaum irgendeine Übereinstimmung auf; für die besonders starke Wirkung der Halogenbenzochinone gibt es überhaupt kein Beispiel bei den Fermenten, während die starke Methämoglobinbildung durch Methylnaphthazarin mit der starken Carboxylasehemmung durch dieselbe Substanz verglichen werden kann. Von einer durchgehenden Übereinstimmung zwischen Methämoglobinbildung und Fermenthemmung durch die verschiedenen Chinone kann aber auf keinen Fall gesprochen werden.

Wir haben bei den bisher besprochenen Versuchen die Chinone in alkoholischer Lösung zur gepufferten Blutverdünnung zugesetzt, da einige der Chinonderivate in Wasser auch in dieser geringen Konzentration sich nicht als löslich erwiesen. Unsere Versuchlösungen enthielten so 12% Äthylalkohol. Da nun *F. Haurowitz*[14] angibt, daß 20%iger Äthylalkohol ohne sonstigen Zusatz Methämoglobin bildet, haben wir bei einigen in Wasser löslichen Chinonen den Versuch auch in wäßriger Lösung durchgeführt und konnten feststellen, daß die Methämoglobinwerte in rein wäßriger Lösung etwas niedriger waren als in 12%ig alkoholischer. Dagegen fanden wir im Falle der Chloranilsäure auch in alkoholischer Lösung keine Methämoglobinbildung; 12%iger Alkohol scheint keine Methämoglobinbildung zu verursachen, wie eine Blindprobe zeigte.

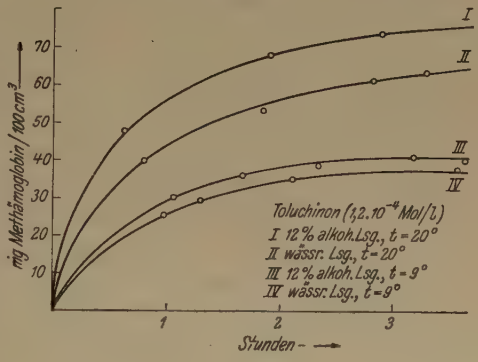


Abb. 5.

Wir haben auch einige Messungen an verschiedenen Chinonen außer bei der gewöhnlichen Versuchstemperatur von 9° bei 20° durchgeführt, wobei wir feststellten, daß die Methämoglobinbildung einen der *van 't Hoff*schen Regel entsprechenden Temperaturkoeffizienten besitzt. Bemerkenswert erscheint uns auch die Verstärkung des durch Alkoholzusatz bewirkten Effekts bei höherer Temperatur. Wir zeigen die unterschiedlichen Verhältnisse, welche durch Verwendung von Wasser und Alkohol als Lösungsmittel, so wie durch verschiedene Versuchstemperaturen bedingt sind, am Beispiel des Toluchinons in Abb. 5, wozu wir bemerken, daß wir auch andere Chinone in gleicher Weise untersucht haben und vollkommen analoge Verhältnisse vorgefunden haben.

Wir haben schließlich, wie schon im methodischen Teil erwähnt, auch

[14] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **138**, 68 (1929).

Versuche an nicht hämolysierten Blutkörperchen durchgeführt. Die Messungen der Methämoglobinkonzentration ergaben durchwegs übereinstimmende Werte mit den am Hämolysat vorgenommenen. Man kann daraus entnehmen, daß sämtliche Chinone im Gegensatz zum Ferricyankalium imstande sind, die Membranen der Erythrozyten unverändert zu passieren.

Es war unsere Absicht, Versuche über die Methämoglobinbildung durch die genannten Substanzen auch am lebenden Tiere durchzuführen. Wir mußten aber leider bis jetzt davon Abstand nehmen, da wir bei den derzeitigen Ernährungsverhältnissen in Wien dabei Gefahr gelaufen wären, daß uns bei einem Experiment ein Versuchtier nicht durch Einwirkung der Substanzen, sondern durch mangelhafte Ernährung zugrunde gegangen wäre. Wir beabsichtigen bei Besserung der Verhältnisse diese Versuche nachzuholen.

Wir danken Herrn Prof. *L. Ebert* für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, weiters Herrn Dozenten *H. Konzett* für die freundliche Überlassung der Institutsmittel.

Zusammenfassung.

Es wurde die Methämoglobinbildung durch verschiedene Derivate des Benzochinons und Naphthochinons an hämolysierten und nichthämolysierten Blutverdünnungen bei $p_H = 6{,}8$ gemessen. Die Messungen erfolgten mit der Versuchsanordnung nach *Havemann* und Mitarbeitern im *Havemann*-Kolorimeter. Die erreichten Methämoglobinkonzentrationen waren in nur sehr eingeschränktem Maße vom Reduktions-Oxydationspotential der Substanzen abhängig; es lassen sich auch nur wenige Übereinstimmungen mit der Stärke der Hemmung von Urease, Katalase und Carboxylase durch dieselben Chinone feststellen. Weiters wurde gefunden, daß der Zusatz der Chinone in alkoholischer Lösung eine stärkere Methämoglobinbildung verursacht als in wäßriger. Schließlich wurde die Methämoglobinbildung bei zwei verschiedenen Temperaturen verglichen. Die Versuche an nicht hämolysierten Blutverdünnungen ergaben gleiche Resultate wie bei den Hämolysaten, so daß geschlossen werden kann, daß die Chinone sämtlich imstande sind, die Erythrozytenmembranen zu durchdringen.

Die Mikrochemie in der Ernährungsforschung.

Von
G. Gorbach.

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Die großen Aufgaben, die der Forschung in der Ernährungswirtschaft heute besonders vordringlich gestellt sind, rechtfertigen es wohl, die Bedeutung der Mikrochemie in dieser Hinsicht hervorzuheben und ihre Möglichkeiten aufzuzeigen, um so mehr, als diese nur zum Teil ausgeschöpft, zum weitaus größeren Teil aber noch brach liegen. Der Verfasser hat sich mit einer Reihe von Mitarbeitern die Ausgestaltung von Mikromethoden der Lebensmittelchemie[1] angelegen sein lassen aus der Erkenntnis heraus, daß diese Fachsparte, die ja Mittelpunkt und Schwergewicht der Ernährungsforschung darstellt, besonders geeignet ist, um den wesentlichen Fortschritt, der im Arbeiten mit kleinen Substanzmengen liegt, für jeden augenscheinlich darzutun. Es mag vielleicht überflüssig erscheinen, über den Wert der Mikrochemie heute noch Worte verlieren zu wollen, nachdem dieser Wissenszweig eine jahrzehntelange Entwicklung hinter sich hat, die durch die Namen *Marggraf*, *Haushofer*, *Behrens*, *Molisch* und besonders durch die Gründer der modernen quantitativen Mikrochemie *Emich* und *Pregl* gekennzeichnet ist. Die Bedeutung der Mikrochemie ist jedem Chemiker klar, wenn es darum geht, mit

[1] *G. Gorbach*, Mikrochem. **12**, 161 (1932); **14**, 256 (1933/34); **18**, 266 (1935); **20**, 254 (1936); **23**, 176 (1937); **31**, 109 (1943); **31**, 116 (1943); **31**, 112 (1943); **31**, 302 (1944); Z. Milchwirtsch.-Forsch. **17**, 190 (1935); Z. Unters. Lebensmittel **77**, 337 (1939); Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **3**, 272 (1940); Chem. Fabrik **14**, 390 (1941); Z. Unters. Lebensmittel **57**, 201 (1944); Fette u. Seifen **47**, 499 (1940); **49**, 553 (1942); **51**, 6 (1944); **51**, 53 (1944); **51**, 93 (1944); **51**, 94 (1944); **51**, 129 (1944); **51**, 171 (1944).

geringen Probemengen das Auslangen zu finden. Hier liegt seit jeher die Domäne der Mikrochemie. Auch die schönen Fortschritte der Biochemie in den letzten Jahrzehnten wären ohne sie kaum möglich gewesen. Schließlich sind auch in der Lebensmittelchemie Mikromethoden seit jeher angewendet worden, da es sich hier in vielen Fällen darum handelt, Spuren von Stoffen festzustellen, die die Qualität der Lebensmittel beeinflussen. Allerdings kann man diese Methoden nur insofern als Mikromethoden bezeichnen, als sie zur Feststellung kleinster Prozentsätze dienen, wobei die Einwaagen vielfach noch in der Größenordnung der makrochemischen liegen.

Überblickt man die Vielzahl der bekanntgewordenen mikrochemischen Arbeitsweisen, so findet man in der Mehrzahl der Fälle immer wieder, daß sie aus einer Zwangslage heraus geschaffen worden sind, um eben Material zu sparen, das nicht in dem Umfange, als es die Makromethode erfordert, vorhanden ist. Es wurden schon von verschiedenen Seiten[2] Wege aufgezeichnet, wie die Mikromethode ihr Ziel, eine allgemein in Forschung und Praxis angewandte Arbeitsmethodik zu sein, erreichen könnte, ohne daß diesen Bemühungen bis jetzt ein entscheidender Erfolg beschieden gewesen wäre. Es sei mir deshalb gestattet, die Gedankengänge mitzuteilen, die beim Ausbau unserer Mikromethodik für die Lebensmittelchemie wegleitend waren und die, wie ich glaube, ganz allgemein beim Ausbau mikrochemischer Arbeitsweisen brauchbar sein können.

Die Anwendung mikrochemischer Methoden auf diesem Gebiet ist von vornherein nicht sehr günstig, da die Lebensmittel als Naturprodukte in ihrer Zusammensetzung außerordentlich schwankend und daher der immer wieder verlangte Durchschnitt von Proben schwer erreichbar erscheint. Man könnte annehmen, daß hier die allgemeine Anwendung von Mikromethoden von vornherein scheitern müßte. Dies ist aber bei entsprechender Ausgestaltung der Arbeitsmethoden — denn um die handelt es sich ja im wesentlichen — nicht der Fall. Unsere Erfahrungen haben gezeigt, daß die Mikrochemie gerade auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie nicht nur durch ihre Material- und Reagenzienersparnis, sondern ganz besonders durch die Einsparung von viel Zeit, die ja bei den leicht verderblichen Lebensmitteln eine große Rolle spielt, für dieses Gebiet besonders geeignet erscheint. Die Vorteile und darunter besonders der Zeitgewinn nimmt jedoch mit Herabsetzung der Einwaage außerordentlich rasch, ich möchte sagen im Quadrat hierzu zu, so daß eigentlich die Hauptaufgabe darin besteht, die Einwaage an die Arbeitsmethodik anzupassen und diese wiederum so zu gestalten, daß ihre Höhe möglichst klein sein kann. Die darauf gerichteten Bestrebungen haben zwangs-

[2] *C. I. van Nieuwenburg*, Wann und wo Mikrochemie? Mikrochem. **21**, 184 (1937).

läufig zur Verwendung kleiner und kleinster Gefäße geführt, weil sie der Eigengesetzlichkeit der Mikrochemie voll entsprechen und die Ausschöpfung aller Vorzüge bis zur letzten Konsequenz ermöglichen. Wir könnten deshalb unsere Arbeitsrichtung auch als Mikrochemie kleiner und kleinster Gefäße bezeichnen (Abb. 1).

Damit setzten wie jene Richtung konsequent fort, die durch Hofrat *Emich*[3] an unserer Hochschule heimisch geworden ist und die, wie wir zeigen können, in ihren Auswirkungen für die Laboratoriumspraxis nicht

Abb. 1. Musterschau unserer Mikrogefäße.

in dem Maße geschätzt ist, als sie es verdient. Wir haben uns aber auch die Gedankengänge der *Pregl*schen Schule[4] zunutze gemacht, die darin liegen, daß ein ganzes Stoffgebiet, nämlich die Bestimmung der Elementarbestandteile organischer Verbindungen, mit einer einheitlichen Methodik bearbeitet werden kann.

Auf diesem Grundstock aufbauend, haben wir uns zunächst einmal überlegt, welche Idealforderungen an die analytische Chemie und hier an einen wichtigsten Zweig, die quantitative Chemie zu stellen sind. In den Vordergrund unserer Bemühungen setzten wir die leichte Erlernbarkeit der Methodik, da gerade die Schwierigkeiten bei der Durchführung mancher mikrochemischer Methoden davon abhalten, sich ihrer zu be-

[3] *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie. München. 1926. Mikrochemisches Praktikum. München. 1924.

[4] *Pregl-Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin. 1935.

dienen. Diese Methoden sollten daher so beschaffen sein, daß sie in den Händen des durchschnittlich begabten Chemikers und der heute vielfach in Verwendung stehenden weniger gebildeten chemischen Hilfskräfte unabhängig von Stimmungen und Gefühlen für die Praxis brauchbare Ergebnisse liefern. Als zweite Forderung stellten wir auf, daß sie möglichst wenig Arbeit und vor allem Zeit beanspruchen, also einen hohen Grad an Leistungsfähigkeit bei praktisch genügender Genauigkeit aufweisen sollten. Prüfen wir daraufhin die verbreiteten Makromethoden, so werden wir finden, daß sie oft weit entfernt von diesen Anforderungen sind. Wenn die Mikrochemie diesen nachzukommen vermag, so ist sie sicher geeignet, an die Stelle der Makrochemie zu treten, da sie ja zudem noch die Materialersparnis und anderes aus dem Wesen der Mikrochemie Hervorgehendes bietet.

Bisher waren solche Gedankengänge meiner Ansicht nach noch recht wenig wirksam, obwohl gerade die Beliebtheit der qualitativen Mikromethoden die Richtigkeit unserer Auffassungen augenscheinlich aufzeigt. So bedarf es heute keiner Überredungskunst mehr, qualitative Mikronachweise in Laboratorien einzuführen. Wie einfach ist doch der Nachweis von Substanzen unter dem Mikroskop. Es ist kein bloßer Zufall, daß die Geschichte der qualitativen Mikrochemie bereits in das 18. Jahrhundert zurückgreift und daß dieses leistungsfähige Instrument seither vielseitig, nicht nur durch Chemiker wie *Behrens*,[5] sondern auch durch Mineralogen und Botaniker zu mikrochemischen Untersuchungen herangezogen worden ist. Ein Standardwerk auf diesem Gebiete hat *Molisch* durch sein bekanntes Buch „Die Mikrochemie der Pflanze" vor mehr als drei Jahrzehnten geschaffen.[6] Auch das Betätigungsfeld *Emich*s lag zunächst überwiegend bei der mikroskopischen Mikroanalyse, die er zu hoher Vollendung brachte. Bei einfachster Arbeitstechnik betragen die Materialeinsparungen und die Empfindlichkeitssteigerungen schon unter Heranziehung schwacher Vergrößerungen mehrere Dekaden der Makrochemie, beispielsweise sind mit der von *Emich* verwendeten Lackmusseide noch 3×10^{-10} g, das sind 3×10 Millionstel mg Natriumhydroxyd oder 5×10^{-10} g bzw. 5×10 Millionstel mg Salzsäure nachweisbar. Solche Grenzleistungen sind mit den einfachsten Mitteln erzielt worden. Wie nützlich die Anwendung des Mikroskops in Verbindung mit einem Heiztisch für Überprüfung von Schmelzpunkten und damit zur Erkennung einer erstaunlich großen Anzahl sonst schwer unterscheidbarer organischer Heilmittel und Drogen ist, haben *Kofler* und seine Schule[7] gezeigt. Ferner

---

[5] *H. Behrens*, Mikrochemische Analyse. Hamburg und Leipzig. 1895.

[6] *H. Molisch*, Mikrochemie der Pflanze. Jena. 1913.

[7] *L. Kofler*, Mikrochemische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen. Die Chemie, Beihefte 46. Berlin. 1942.

sei in diesem Zusammenhang auf die elegante Arbeitsweise des von *Feigl* und Mitarbeitern[8] in die Mikrochemie eingeführten Tüpfelns mit organischen Farbreagenzien hingewiesen, das ohne jedes weitere Hilfsmittel den Nachweis vieler organischer und anorganischer Stoffe im Tropfen bis etwa zu 10^{-7} — 10^{-8} g erlaubt. Schließlich sei mit Beispielen aus meinem eigenen Arbeitsgebiet auf die Einfachheit und Eleganz der emissionsspektroskopischen Untersuchungen hingewiesen, wobei es uns gelang, eine Methode zum Nachweis der Mineralbestandteile des Honigs und schließlich auch eine Methode zur Unterscheidung von Honigtauhonig (gemeiniglich Waldhonig), Blütenhonig und Mischhonig aufzufinden.[9] Die Methode erfordert auf Grund der von *Scheibe* angegebenen Versuchsanordnung nur einen Tropfen, etwa 100 mg Honig. Es ist möglich, mit Hilfe einer einzigen Aufnahme, die samt der Entwicklung nur einige Minuten dauert, nahezu sämtliche Elemente bis auf die geringsten Spuren festzustellen. Der Mineralstoffgehalt des Honigs beträgt dabei nur 0,2 bis 0,4%, d. h. also, bei 100 mg nur 0,2 bis 0,4 mg. Von dieser winzigen Menge ausgehend, lassen sich sämtliche Elemente rasch feststellen, im Blütenhonig 8, im Honigtauhonig bis zu 25, darunter sehr interessante wie Wolfram, Vanadin, Molybdän, Silber und das zu den Platinmetallen zählende Palladium. Die Mengen betragen zum Teil nur 0,0001%. Durch Ausphotometrieren der Spektrallinien kann man 10 Metalle auch mengenmäßig bestimmen, auch dies dauert nur wenige Minuten.

Während also die qualitative Mikrochemie keine besonderen Schwierigkeiten bietet, erfordert die quantitative Mikrochemie ein bedeutend höheres Maß an Schulung und Einfühlungsfähigkeit. Es ist dies zusammen mit dem beim analytischen Chemiker immer wieder festgestellten Konservativismus einer der Hauptgründe, daß die quantitative Mikrochemie nicht die erwünschte Verbreitung gefunden hat. Für sie gilt auch ganz besonders die Forderung, daß die Mikrochemie gleichzeitig mit der noch heute geltenden Makrochemie an den Hochschulen gelehrt werden sollte, damit von vornherein die Furcht vor der Anwendung mikrochemischer Arbeitsweisen schwindet und nicht nur in knapp gehaltenen Kursen, die meist nur von einem kleinen Prozentsatz besucht werden. So kommt es, daß Mikrochemie zu einer Spezialwissenschaft wird, die nur einige wenige beherrschen. Es sei nun im folgenden dargestellt, wie es uns gelang, die Hauptschwierigkeiten zu überwinden, die heute noch der allgemeinen Anwendung entgegenstehen.

Es ließ sich zunächst einmal nicht vermeiden, daß von der Gepflogen-

---

[8] *Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreagenzien II. Aufl. Leipzig. 1935.

[9] *G. Gorbach* und Mitarbeiter, Z. Unters. Lebensmittel **77**, 337 (1939); Forschungsdienst **11**, 222 (1941).

heit Abstand genommen wurde, nur solche Methoden als Mikromethoden zu bezeichnen, die etwa mit einigen Milligramm durchführbar sind, wie dies verschiedentlich in Anlehnung an die *Pregl*sche Elementaranalyse vorgeschlagen wurde. Der Ausdruck Mikrochemie ist reichlich unglücklich gewählt, denn er mag die Vorstellung erwecken, daß es sich dabei um etwas Besonderes handelt. In Wirklichkeit umfaßt dieser Wissenszweig nichts anderes als eine kleinen und kleinsten Substanzmengen angepaßte Arbeitsmethodik, wobei die Grundlagen in keiner Weise geändert sind. Hier wie dort ist für die Brauchbarkeit einer Reaktion ihre Leistungsfähigkeit maßgeblich, die seit *Feigl* mit den Begriffen Erfassungsgrenze, Grenzkonzentration und Grenzverhältnis auch zahlenmäßig erfaßt werden kann. Hier wie dort spielt die Eindeutigkeit einer Reaktion eine bedeutende Rolle, d. h. wie weit sie durch andere beigemischte Stoffe beeinflußt wird. Nur die Arbeitstechnik ist wesentlich verschieden und mit dieser geht auch die Möglichkeit des Herabsetzens der Substanz konform. So haben wir die Arbeitstechnik so geschaffen, daß etwa mit Einwaagen von 5 bis 200 mg in fast allen Fällen der Untersuchung das Auslangen gefunden wird. Wir haben festgestellt, daß es für jede Methodik in diesem Bereich eine optimale Einwaage gibt, die, soll die Durchführung der Methode nicht erschwert werden, keinesfalls unter-, wegen des gebotenen Zeitgewinnes aber auch nicht überschritten werden darf. Die obgenannten Einwaagengrenzen sind in erster Linie durch die Waage gegeben, deren Leistungsfähigkeit im Gegensatz zum Mikroskop recht bescheiden ist und nicht mehr mit der Entwicklung der Methodik Schritt zu halten vermag.

Als *Emich* dazu überging, die quantitative Mikroanalyse auszubauen, erkannte er sofort, daß hierfür, soll die Genauigkeit nicht leiden, für die Verkleinerung der Substanzmengen auch entsprechend empfindliche Waagen vorhanden sein müssen. Er benützte zunächst die im Jahre 1902 von *Nernst*[10] angegebene, von ihm modifizierte Quarzfadenwaage, die bei einer Belastbarkeit von wenigen Zehntelgramm eine Wägegenauigkeit von etwa einem Tausendstel Milligramm aufwies. Entsprechend dieser geringen Belastbarkeit verwendete *Emich* kleine Tiegelchen und andere Taragefäße. Die Methodik war dadurch sehr beschränkt. Auch andere hochempfindliche Waagen hatten den Nachteil der geringen Belastbarkeit. Eine Spitzenleistung stellt in dieser Hinsicht heute noch die von *Hans Petterson* im Jahre 1912 konstruierte Waage dar, die ein Viermillionstel Milligramm anzeigte. Solche Vakuumwaagen, wie auch die von *Emich* geschaffene elektromagnetische Waage sind für den täglichen Gebrauch viel zu kompliziert in der Handhabung und kommen nur für Spezial-

[10] Vgl. hierzu *G. Gorbach*, Die Mikrowaage. Sammelreferat in Mikrochem. **20**, 254 (1936).

untersuchungen in Frage. Beispielsweise hat ein Schüler *Emichs*, *Wiesenberger*[11] mittels der zuletzt genannten, besonders empfindlich gestalteten Waage auf elektrolytischem Wege den Kupfergehalt der „Goldschrift" auf Zigaretten bestimmen können. Die Einwaage betrug bei solchen Analysen einige wenige Gamma. Es ist das bleibende Verdienst *Fritz Pregls*, die großen Vorteile der Probierwaage für Edelmetalle für die quantitative Mikroanalyse anerkannt zu haben, die unter dem Namen *Kuhlmann*-Waagen oder mikrochemische Waagen bekannt sind. Neben einer Wägegenauigkeit von etwa ± 3 Tausendstel Milligramm lassen sich diese kurzarmigen und daher schnell schwingenden Waagen bis zu 20 g auf jeder Seite belasten. Damit war der Weg für den Ausbau einer quantitativen Mikroanalyse geöffnet. Leider hat die große Belastungsmöglichkeit der Waage dazu geführt, in der Mikroanalyse weit größere Gefäße als unbedingt erforderlich, zu verwenden. Man vergaß, daß dadurch eine Reihe von großen Wägefehlern entstehen. Bei der *Pregl*schen Elementaranalyse bestand hiefür eine dringende Notwendigkeit, da die Gefäße mit den Absorptionsmitteln für die bei der Verbrennung der Probesubstanz entstehende Kohlensäure und Wasser ein gewisses Volumen haben müssen, um mit Sicherheit diese beiden Verbrennungsprodukte zurückzuhalten. Ich muß hier sagen „leider", denn neben der Schwierigkeit, organische Substanzen restlos in die absorbierbaren Endverbrennungsprodukte überzuführen, sind die meisten Fehlerquellen auf die Wägefehler, bewirkt durch das hohe Gewicht und die große Oberfläche der Absorptionsgefäße, d. h. auf das Mißverhältnis zwischen Tara und gewogener Substanz zurückzuführen. Die Mikroelementaranalyse gehört dadurch leider nicht zu den mühelos durchführbaren Methoden, selbst geübte Analytiker bringen es nicht höher als auf etwa 7 bis 8 Analysen täglich und dies nur unter Aufbietung von viel Nervenkraft.

Eine der Hauptursachen, weshalb die Mikroanalyse noch immer nicht die Methodik der täglichen Laboratoriumsarbeit schlechthin darstellt, liegt demnach in der Unvollkommenheit der Waage, die noch viel zu viel Mühe und Zeit beansprucht. Aus dieser Erkenntnis heraus haben wir uns besonders um die Abkürzung und Vereinfachung des Wägeverfahrens und um die weitgehende Eliminierung der Wägefehler bemüht. So verwenden wir grundsätzlich nur kleinste, der Einwaage angepaßte Gefäße, die durch die Wahl des Materials, dünnes Glas oder Aluminium, außerordentlich leicht gehalten sind. Außerdem wird nach einem Vorschlag *Emichs* auf der Gewichtsseite grundsätzlich dasselbe Gefäß, das leichter als alle in Verwendung stehenden ist, verwendet. Die Wägung vereinfacht

---

[11] *E. Wiesenberger*, Mikrochem. **10**, 10 (1931). — *H. J. Brenneis*, Mikrochem. **9**, 385 (1931).

sich dadurch außerordentlich und besteht vielfach nur in der Verschiebung des Reiters und im Ablesen der Zeigerausschläge. Sowohl die gefährlichen Auftriebsfehler, wie Fehler durch mangelnde Temperaturkonstanz und Inkonstanz der Wasserhaut fallen damit fort. Bei kleinen Einwaagen benützen wir außerdem sehr leicht gehaltene Einwägebehelfe wie Glasösen und Schlingösen, die sich bei einem Eigengewicht von nur 10 bis 20 mg bei Einwaagen bis zu 40 mg für wäßrige bis zähflüssige, aber auch pastenartige Proben bestens bewährt haben. Neben der Öse benützen wir für feste Proben Löffelchen und Schälchen mit einem Gewicht von 40 mg bzw. 80 bis 100 mg, die bis zum Doppelten ihres Eigengewichtes an Probe fassen. Durch die Größe dieser Einwägebehelfe ist die Größe der Einwaage von vornherein gegeben, so daß das lästige und zeitraubende Dosieren wegfällt. Auch darin liegt ein großer Zeitgewinn. Es ist klar, daß damit die Leistungsfähigkeit der Waage, die mit der Abnahme der Last zunimmt, bis nahe an die Empfindlichkeit der unbelasteten Waage herangeführt wird. Die Einwägebehelfe geben uns auch die Möglichkeit, Waagen zu verwenden, die bisher wegen ihrer geringen Tragkraft nur beschränkt ausgenützt werden konnten und die sich durch eine besonders rasche und einfache Wägetechnik auszeichnen. So haben wir die Torsionsfederwaagen der Fa. Hartmann und Braun und die durch ihre Stoßunempfindlichkeit für Fabrikslaboratorien besonders geeignete Torsionswaage nach *Loebe* und *Kühn* einer allgemeinen Anwendbarkeit zugeführt. Auch die von *Donau* aus der *Nernst*-Waage entwickelte *Nernst-Donau*-Waage läßt sich hier mit besonderem Vorteil anwenden, bei der Gewichte mit hoher Genauigkeit einfach aus dem Ausschlag abzulesen sind. In Verbindung mit einer Spiegelablesung gelingt es nach unseren Versuchen sogar, die Wägegenauigkeit, ohne die Handhabung der Waage zu verschlechtern, bis auf $^2/_{10000}$ mg zu verbessern. Die Torsionswaagen sind durch eine erstaunliche Temperaturunabhängigkeit ausgezeichnet, so daß sie keiner besonderen Aufstellung bedürfen und sogar am Laboratoriumstisch aufgestellt werden können. Solcherart gelang es uns, die Sisyphusarbeit der Wägung in eine vergnüglichere Tätigkeit umzuwandeln.

Neben der Waage spielen die Meßgeräte zum Abmessen von Flüssigkeiten eine wichtige Rolle, es sind dies im wesentlichen die Bürette, die Pipette und der Meßkolben, die den kleinen Einwaagen entsprechend verfeinert werden müssen. Bei stark verdünnten Flüssigkeiten, was in der Lebensmittelchemie beispielsweise für das Trinkwasser zutrifft, können diese Geräte die Waage ersetzen, indem man die Proben einfach abmißt.

Zur quantitativen Erfassung kleiner und kleinster Substanzmengen mittels der Maßanalyse kann man zwei verschiedene Wege gehen. Man kann entweder mit verdünnten Maßlösungen oder aber mit verfeinerten

Büretten arbeiten. Seit *Pregl* ist es üblich, beide Wege zu beschreiten, man arbeitet mit etwa um eine Zehnerpotenz verfeinerten Büretten und um eine weitere Zehnerpotenz verdünnten Maßlösungen. Es werden daher statt der allgemein üblichen $^1/_{10}$ normalen Lösungen $^1/_{50}$ bis $^1/_{100}$ normale verwendet. Wegen der größeren Reaktionsträgheit verdünnter Maßlösungen, die ganz besonders bei alkoholischen ins Gewicht fällt, der damit verbundenen Unschärfe des Indikatorumschlages, die die Durchführung der Analyse erschweren und zeitlich verlängern und schließlich auch wegen der geringen Haltbarkeit verwenden wir die üblichen $^1/_{10}$ normalen Lösungen, haben uns jedoch für eine um etwa zwei Zehnerpotenzen verfeinerte Mikrobürette entschieden. Solche Geräte

Abb. 2. Membran-Mikrobürette.

Abb. 3. Spitzröhrchen mit Deckel, Rührstab und Haltering.

sind schon seit langem bekannt. Es handelt sich zumeist um Kapillarbüretten, bei denen also die Verfeinerung der Messung durch die Verengung des Innenlumens erzielt wird. Es würde hier zu weit führen, auf die mannigfaltigen Konstruktionen einzugehen. Nach Versuchen mit verschiedenen Einrichtungen, die hauptsächlich wegen ihrer umständlichen Bedienungsweise für den täglichen Laboratoriumsgebrauch ausscheiden, haben wir selbst eine Kapillarbürette konstruiert, die als Dosierprinzip eine Membranpumpe besitzt (Abb. 2). Die Bürette faßt einen Inhalt von 200 μl und läßt nach der von uns geübten Titrationsart noch mit einiger Sicherheit bis auf ein Zehntelμl (ein Zehntausendstel ml) titrieren. Die Bürette zeigt, wenn nicht allzu rasch titriert wird, merkwürdigerweise kaum einen Nachlauffehler. Sie ist, um Temperatureinflüsse auszuschalten, mit einem Vakuummantel versehen.

Nachdem wir mit den allgemein in der Makrochemie üblichen Konzentrationen arbeiten, konnten wir vielfach international vereinheitlichte Makromethoden ohne prinzipielle Änderung in den Mikromaßstab übertragen. Diese Möglichkeit ist nicht zu unterschätzen, wenn man bedenkt, wieviel Mühe und Sorgfalt und schließlich welchen Aufwand an Kosten die Vereinheitlichung von Methoden verursacht, ohne die in der modernen Wirtschaft nicht das Auslangen gefunden werden kann. Besonders wertvoll erwies sich dabei die Möglichkeit, bei der Titration die bereits aus wägetechnischen Gründen geforderten kleinen Gefäße zu verwenden, da das Volumen der vorgelegten Probe und der Maßlösung nach Beendigung der Titration wenig mehr als 1 bis 3 ml beträgt. Bei der Maßanalyse haben wir das erste Mal unsere Spitzröhrchen mit dem flachen Boden verwendet, die sich so viel-

Abb. 4. Neue Mikrozentrifuge mit auswechselbaren Ringen für Spitzröhrchen.[12]

Abb. 5. Zeitgewinn durch Mikrofiltration, links Mikrofiltrierpipette und Filtrierglocke, rechts bekannte Makrofiltrationsgeräte.

seitig brauchbar erwiesen haben und unsere mikrochemische Einrichtung wesentlich vereinfachen halfen. Durch ihre unten verjüngte Form sind sie sowohl für kleine wie große Flüssigkeitsmengen, für das Arbeiten mit Tropfen ebenso wie für mehrere ml geeignet (Abb. 3). Wir haben generell nur zwei Ausführungen in Gebrauch, eine kleine für etwa 3 ml und eine größere für etwa 6 ml. Aus dünnem Glas erzeugt, wiegen sie zirka 2 bis 4 g.

Sie haben sich unter anderem auch als Fällungsgefäße bei der von uns wegen des großen Zeitgewinnes ausschließlich verwendeten, von *Emich* erstmalig in die Mikrochemie eingeführten Filterstäbchenmethode bewährt. Der Niederschlag kann durch Einhängen des Spitzröhrchens in die Zentrifuge abzentrifugiert werden (Abb. 4). Er sammelt sich in der Spitze, während die klare Flüssigkeit mit dem Papier-, Asbest- oder im Handel

[12] Unveröffentlicht.

erhältlichen Glas- und Porzellanfilterstäbchen abgesaugt wird (Abb. 5). Durch die Art der von uns geübten Filtrationstechnik mit Filtrierpipette oder Filtrierglocke ist es möglich, oft innerhalb weniger Sekunden eine Filtration durchzuführen. Verluste an Niederschlag werden weitgehend vermieden, da das Auswaschen auf kleinstem Raum mit einem Minimum an Waschflüssigkeit möglich ist.

Diese Beispiele aus der täglichen Tätigkeit des analytischen Chemikers mögen genügen, um zu zeigen, wie wir von der apparativen Seite her uns bemühen, der Forderung nach höchster Zeit- und Arbeitsökonomie nachzukommen. Nach dem gleichen Grundsatz haben wir auch für alle anderen Arbeitszweige der Lebensmittelchemie von Bekanntem das Geeignete ausgewählt, abgeändert oder neu geschaffen. Dabei haben die Geräte den Vorzug, daß sie möglichst vielseitig verwendbar sind, um das gesamte Instrumentarium hinsichtlich der Stückzahl möglichst klein zu halten und eine weitgehende Typisierung des Mikrogerätes zu erreichen. Von den Geräten sei noch genannt die Auswaschpipette nach *Pregl*, die nach dem gleichen Prinzip gebaute automatische Nullpunktspipette der Fa. *Haack*, die Mikrofiltrierpipette, Mikrofiltrierglocke, der Storchenschnabel zum Ausschütteln von Flüssigkeiten, der Mikrorückflußkühler, Mikroextraktor, Mikrovakuumexsikkator, Mikrowasserbad und andere kleine und kleinste Glasgeräte, die alle der Arbeitserleichterung und Zeitersparnis dienen.

Aber auch hinsichtlich der Genauigkeit hat die von uns gepflegte Arbeitsrichtung die Ansprüche nicht nur erfüllt, sondern übertroffen, nachdem wir zunächst bei verschiedenen Möglichkeiten für ein und dieselbe Bestimmungsart jene ausgewählt oder neu geschaffen haben, die die höchste Leistungsfähigkeit aufwies oder versprach, d. h. bei der die Erfassungsgrenze bei kleinsten Mengen bzw. größten Verdünnungen lag und die auch hinsichtlich der Spezifität den Anforderungen entsprach. So gelang es in jedem Fall, jene Einwaagengrenzen festzulegen, innerhalb welcher die Methode die optimale Leistungsfähigkeit im Hinblick auf Zeit, Arbeit und Genauigkeit aufweist. Daß hierbei die Einwaagengrenzen tunlichst bei kleinen Mengen liegen sollen, habe ich bereits erwähnt, denn damit wird vor allem viel Zeit erspart. Während beispielsweise die Extraktion von Ölsaaten makrochemisch bei Einwaagen von etwa 10 g 12 Stunden, ja sogar 24 Stunden dauert, bis der Fettgehalt erfaßt wird, erfordert die gleiche Operation in unserem Mikroextraktor mit 100 bis 200 mg nur 2 Stunden, also rund nur $^1/_6$ bis $^1/_{12}$ der sonst üblichen Zeit; die Werte sind dabei höher, die Extraktion quantitativer, da die kleine Probe mit weit mehr Extraktionsmittel in Berührung kommt als im Soxhletextraktor. Derselbe Gedanke lag schließlich unserem Schnellextraktor zugrunde, bei dem bei 10 mg Einwaage die Extraktion durch Ausspülen der Substanz mit Äther innerhalb weniger Minuten

Abb. 6. Durchschnittsproben durch Zerkleinerung; Mörser, Reibschale und *Bloch-Rosetti*-Mühle.

Abb. 7. Universalheizkörperstativ.

Tabelle 1. Zur mikrochemischen Untersuchung des Trink- und Gebrauchswassers. Vergleich zwischen Makro- und Mikrobestimmung des Kaliumpermanganatverbrauchs:

Makrobestimmung erfordert:
Wasserprobe von 100 ml,
30 bis 45 ml n/100-Maßlösungen.

Mikrobestimmung erfordert:
Wasserprobe von 10 ml,
bis 0,4 ml n/10-Maßlösungen.

Vergleich einiger Analysenwerte:

Lfd. Nr.	Probenbezeichnung	Kaliumpermanganatverbrauch in mg $KMnO_4$/Liter							
		Makrobestimmung				Mikrobestimmung			
		a	b	c	m	m	a	b	c
1	Gebirgsbachwasser, Kaltbachgraben, Bruck/Mur ..... uf	2,8	3,2	3,0	*3,0*	*2,9*	2,7	2,8	3,3
2	Brunnenwasser, Graz, IV. Bezirk ..... uf	4,3	4,4	4,2	*4,3*	*3,9*	4,4	3,6	3,7
3	Brunnenwasser, Graz, St. Leonhard ..... uf	5,1	5,2	5,0	*5,1*	*5,1*	5,1	5,1	5,3
4	Leitungswasser, Städt. Wasserwerke Graz . uf	5,0	5,0	4,8	*4,9*	*4,8*	5,0	4,9	4,6
5	Seewasser, Thaler See bei Graz .....f	14,5	14,9	14,8	*14,7*	*14,2*	14,2	14,4	14,0
6	Abwasser, Sparbersbach bei Graz .....f	26,5	27,5		*27,0*	*27,5*	27,0	27,9	27,5

m = Mittelwert uf = unfiltriert f = filtriert

quantitativ ist. Wie wichtig die Genauigkeit solcher Bestimmungen ist, wird dann verständlich, wenn man bedenkt, daß Ölsaaten nach dem Fettwert gekauft und verkauft werden und man mit nur 0,1% mehr

Tabelle 2. Zur mikrochemischen Untersuchung des Trink- und Gebrauchswassers. Vergleich zwischen Makro- und Mikrobestimmung der Carbonathärte.

Makrobestimmung erfordert:
Wasserprobe von 100 ml.

Mikrobestimmung erfordert:
Wasserprobe von 2 ml, daher: nur $^1/_{50}$ der für die Makrobestimmung erforderlichen Menge an n/10-Salzsäure.

Vergleich einiger Analysenwerte:

Laufende Nr.	Probenbezeichnung	Deutsche Carbonathärte	
		mikro	makro
1	Bachwasser, Innsbruck	6,0	5,9
		6,0	5,7
		6,0	5,9
		i. M. 6,0	5,8
2	Leitungswasser, Graz	11,2	11,1
		11,1	11,1
		11,2	11,0
		i. M. 11,2	11,1
3	Brunnenwasser, Graz-St. Peter	7,7	7,6
		7,7	7,6
		7,7	7,6
		i. M. 7,7	7,6
4	Brunnenwasser, Graz-Göstung	12,3	12,3
		12,3	12,4
		12,3	12,3
		i. M. 12,3	12,3
5	Leitungswasser, Bruck/Mur	9,4	9,5
		9,5	9,5
		9,4	9,5
		i. M. 9,4	9,5

festgestelltem Fett in der Ölsaat, auf eine Schiffsladung von 5000 Tonnen berechnet, etwa 12.000 Menschen mit der allerdings jetzt sehr bescheidenen Fettration einer Periode beteilen könnte.

Im Schnellextraktor kommt auch ein zweiter Gedanke zum Ausdruck, die Genauigkeit der Analyse durch eine Vielzahl von Parallelproben statt der in der Makrochemie üblichen zwei zu steigern, eine Möglichkeit, die an die Kleinheit unserer Gefäße gebunden ist. Gleichzeitig ist damit die Frage beantwortet, ob die Mikrochemie auch für Durchschnittsanalysen wie im erwähnten Fall der Fettbestimmung in Ölsaaten brauchbar wäre, was ich heute auf Grund unserer Erfahrungen durchaus bejahen kann. Erforderlich ist nur die Möglichkeit einer Zerkleinerung des Materials

Tabelle 3. Zur mikrochemischen Untersuchung des Trink- und Gebrauchswassers.

Ergebnisse einer Versuchsreihe zur mikrochemischen Bestimmung des Chlorions in jeweils 1 ml Flüssigkeitsvolumen (Testlösungen).

(Mikromethode nach dem Prinzip des Verfahrens nach *Volhard*.)

Bei der Makrobestimmung des Chlorions im Wasser sind mindestens 100 ml desselben erforderlich:

Laufende Nr.	mg Cl'/Liter gefunden	mg Cl'/Liter berechnet	Differenz in %	Stärke der Maßlösung
1	3,40	3,55	—4,5	n/50
2	7,06	7,09	—0,4	n/50
3	10,63	10,64	—0,1	n/50
4	14,37	14,18	+0,7	n/50
5	18,12	17,78	+2	n/50
6	21,52	21,27	+1,2	n/50
7	25,17	24,82	+1,4	n/50
8	28,66	28,37	+1	n/50
9	32,06	31,91	+0,5	n/50
10	35,63	35,46	+0,5	n/50
11	35,1	35,46	—1	n/10
12	70,67	70,91	—0,4	n/10
13	105,94	106,37	—0,4	n/10
14	142,2	141,83	+0,3	n/10
15	179,0	177,29	+1	n/10
16	213,3	212,74	+0,3	n/10
17	250,5	248,20	+1	n/10
18	286,8	283,66	+1	n/10
19	321,6	319,11	+0,8	n/10
20	355,4	354,57	+0,3	n/10

zur Staubfeinheit, was mit modernsten Zerkleinerungsmaschinen einfachster Bauart keine Schwierigkeiten bietet (Abb. 6). Außerdem vergißt man, daß wenige Milligramm auch in der Reibschale unter geringstem Zeit- und Arbeitsaufwand von der Hand staubfein zerrieben werden können. Um ein gutes Durchschnittsmuster zu erhalten, ist es einzig und allein notwendig, die richtig gezogenen Proben vorzuschroten, gut zu mischen und den für die Mikroanalyse notwendigen Teil zu pulvern. Die Vielzahl der Proben in kleinen Gefäßen regt zum Vergleich mit der modernen Kleinbildphotographie an, wenn man bedenkt, welche Mühe- und Zeitersparnis gegenüber den unhandlichen Plattenkameras die „*Leica*" mit ihren vielen hundert Aufnahmemöglichkeiten bietet, so daß auch der weniger Geübte durch die Vielzahl der Aufnahmen Ersprießliches leisten kann.

Aus diesem Grunde sind unsere Einrichtungen samt und sonders auf das gleichzeitige Bearbeiten von vielen Proben eingestellt; auch das von uns in letzter Zeit ersonnene Universal-Heizkörperstativ (Abb. 7),

das, nach dem Baukastenprinzip aufgebaut, fast alle heiztechnischen Wünsche der Mikrochemie zu erfüllen vermag und die Verwendung des Leuchtgases außer für Glasbläserarbeiten überflüssig macht.

Auf die mannigfaltigen Vorteile der Mikrochemie mit kleinen Gefäßen hinsichtlich des Arbeits-, Zeit-, Material-, Energie-, Reagenzien- und Rohstoffgewinnes, der im Verhältnis 1 : 10 bis 1000 zur Makrochemie steht, der Genauigkeit, des erzieherischen Wertes der Mikrochemie und der weitgehenden Gesundheitsschonung kann hier nur kurz hingewiesen werden. Wie bei einem Uhrwerk greift ein Rädchen ins andere, ergibt der Vorteil des einen den anderen, weil das Ganze den der Mikrochemie

Abb. 8. Zusammenstellung der Geräte zur Trinkwasseranalyse.

inneliegenden Gesetzen gehorcht. Wir konnten auf dieser Basis ganze Analysengänge ausarbeiten, die sich so fruchtbar in der Praxis der *Pregl*schen Arbeitsrichtung erwiesen haben. So sind heute bereits mit jeweils wenigen Milligramm Substanz fast alle Wünsche der Speisefettanalyse zu erfüllen, andere Gebiete sind nahezu fertig oder im Ausbau, wie die Untersuchung der Kohlehydrate, Zucker, Eiweißkörper, Aminosäuren, der Vitamine und die Seifenanalyse.[13]

Die von uns ausgearbeitete Mikro-Trinkwasseranalyse[14] ist zudem ein Musterbeispiel, wie durch entsprechende Verfeinerung der Arbeitstechnik selbst in jenen Fällen Mikromethoden ausgearbeitet werden können, bei denen die Voraussetzung zur Anwendung kleiner Proben von vornherein ungünstig ist. Bei dieser handelt es sich ja überwiegend um die Feststellung kleiner und kleinster Prozentsätze und trotzdem war hier

[13] Unveröffentlicht.
[14] *G. Gorbach* und *G. Steffan*, unveröffentlicht.

mit Hilfe unserer Mikrogeräte ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit eine Herabsetzung des Wasserverbrauchs auf den zehnten bis hundertsten Teil des üblichen möglich. Die Tabellen 1, 2 und 3 legen hierfür Zeugnis ab. Damit konnten wir auch für dieses Gebiet die Vorteile der Mikrochemie wirksam werden lassen.

Die bedeutende Raum- und Gewichtsersparnis ermöglichte es uns, eine Einrichtung zur Trinkwasseranalyse von nur 15 kg zu schaffen, die neben den Reagenzien für 25 qualitative und quantitative Bestimmungsarten einen Vorrat für 50 bis 100 Einzelbestimmungen und alles Erforderliche bis auf den Laboratoriumsmantel enthält (Abb. 8). In der gleichen Weise ist ein Laboratoriumstisch in Vorbereitung, der alles für die lebensmittelchemischen Untersuchungen Erforderliche enthalten soll, so daß auch der Chemiker am Tische sitzend seiner Arbeit nachgehen kann und das seine Leistungsfähigkeit beeinträchtigende viele Stehen und Gehen erübrigt.

In diesem Sinne möchte ich die Mikrochemie mit ihren unschätzbaren Vorzügen an die Stelle der heute noch so vielfach geübten Makrochemie gesetzt sehen und in das Wiederaufbauprogramm unserer Heimat eingeschaltet wissen.

Unglasiertes Porzellan als Kulturunterlage für Mikroben.

Von

F. Fuhrmann.

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Schon seit langer Zeit bedient man sich in der mykologischen Versuchs- und Untersuchungstechnik fester anorganischer Stoffe als Unterlage für Bakterien- und Pilzkulturen. Nach den Angaben *Klöckers*[1] hatte seinerzeit *Engel* für die Sporenzüchtung bei Blastomyzeten Gipsblöcke vorgeschlagen, die *E. Chr. Hansen*[2] bei der Bestimmung der Sporulations-Kardinalpunkte von Saccharomyzeten erfolgreichst benützt hatte. *Schiönning*[3] stellte die Gipsplattenkulturen mit Verwendung der Kulturkölbchen von *Hansen* her, wodurch er einen weitgehenden Schutz der Sporenzuchten gegen bakterielle Infektionen aus der Luft erzielen konnte. Die Sterilisation aller Arten von Gipsplatten bietet insofern Schwierigkeiten, als von ihnen Temperaturen über 120° C schlecht vertragen werden. Auch die Reinigung benützter Gipsplatten ist umständlich und kann bestenfalls nur einige Male wiederholt werden.

Die Ursache für die Verwendung derartiger anorganischer fester Platten bildet die schon von *E. Chr. Hansen* im Jahre 1883 mitgeteilte Kenntnis der näheren Bedingungen und Umstände, die eine rasche und ausgiebige Sporenbildung bei den Hefen bedingen. Diese brauchen für die Sporulation in erster Linie eine beständig feucht gehaltene feste Fläche als Unterlage, die guten Luftzutritt besitzt und Temperaturen bis zu 35° C aushält.

[1] Die Gärungsorganismen. Stuttgart: Waag. 1900.

[2] Les ascospores chez le genre Saccharomyces. C. R. Trav. Lab. Carlsberg, T. II, H. 2 (1883).

[3] Nouvelle et singulière formation d'ascus dans une levure. C. R. Trav. Lab. Carlsberg, T. IV, H. 1 (1895).

Der bis zur Hälfte in Wasser eingetauchte Gipsblock entspricht diesen Forderungen vollkommen, weshalb sich bei Anwendung dieses Verfahrens stets reichlich Sporen in den Hefezellen ausbilden, sofern die Hefen jung und wohlgenährt darauf ausgesät werden. Ähnliches zeigen auch die in voller Entwicklung stehenden sporenbildenden Spaltpilze.

Ob dabei das Kalziumsulfat selbst insofern mitwirkt, als ja Gips sich im Wasser nicht unbeträchtlich löst und infolge der sehr starken Feinporigkeit des erhärteten Gipses die Abfuhr und die damit verbundene Verdünnung der entstehenden Stoffwechselprodukte gedrosselt wird, scheint bisher kaum berücksichtigt worden zu sein.

Jedenfalls ist ein in seinen physikalischen Wirkungen mindestens gleichwertiges, in Wasser und in Nährflüssigkeiten praktisch aber *unlösliches* Material dem Gipse vorzuziehen. Dies gilt besonders für jene Fälle, bei denen es sich nicht so sehr um die Erreichung einer Massensporenbildung als vielmehr um die Erfassung der bei der Sporulation sich bildenden *Stoffwechselprodukte* handelt. Auch der Einfluß von bestimmten organischen Verbindungen und von Anionen und Kationen auf die Dauerformbildung kann nur dann ermittelt werden, wenn das Unterlagesubstrat selbst indifferent ist. Sonach darf es in Wasser *nicht löslich* sein und auch von Flüssigkeiten mit H-Ionenkonzentrationen entsprechend $p_H = 2$ bis $p_H = 9$ *nicht* angegriffen werden. Brauchbares Unterlagematerial muß ferner eine Porosität gleicher Weite zur Erreichung günstiger Diffusionsverhältnisse besitzen. Dabei muß aber eine Porenenge gewählt werden, die eine Durchwachsungsmöglichkeit für kleinste, auch eigenbewegliche Spaltpilze sicher ausschließt.

Für Sporulationsversuche wurden an Stelle der Gipsblöcke auch aus anderen Materialien hergestellte Platten und Zylinder schon vor längerer Zeit anzuwenden versucht, wie z. B. von *Elion* Würfel aus gebranntem Ton oder von *Wichmann* Schamotteblöcke, also Unterlagen, die der Forderung nach Unlöslichkeit befriedigend nachkamen, jedoch in bezug auf Porengröße bei Schamotte und Gleichmäßigkeit der Poren beim Ton nicht entsprachen. Gebrannter unglasierter Ton verträgt übrigens die Dampfsterilisation sehr schlecht und wird durch Auskochen mürbe.

Daher habe ich zum *Porzellan* gegriffen, dessen Porosität hinsichtlich Porengröße und Porengleichheit den jeweiligen Bedürfnissen entsprechend bei der Herstellung angepaßt werden kann. Die *Staatliche Porzellanmanufaktur* in *Berlin* stellte mir bereits im Jahre 1942 unglasierte Probeplatten zur Verfügung, mit denen eingehende Versuche in bezug auf Diffusionsvermögen und Durchwachsungsmöglichkeit für kleinste eigenbewegliche Bakterien angestellt wurden. Am besten eignete sich die „*poröse Masse P* 1", da bei der Verwendung von aus ihr gemachten Platten bei sehr guter Diffusion jede Durchwachsung selbst bei abnorm langer Zucht ausblieb.

Aus dieser Porzellanmasse stellte die genannte Manufaktur nach eingesandter Maßskizze kreisrunde Platten von 55 mm Durchmesser und 7 mm Dicke her, die je drei auf den Umfang gleichmäßig verteilte Füßchen von 3 mm Höhe besaßen. In der Abb. 1, 1, ist eine solche Platte abgebildet. Um ein Überkriechen oder Überwachsen aufgebrachter Mikroben über den Plattenrand auszuschließen, wurde derselbe in einer Breite von 4 mm und die Seitenfläche der Scheibe glasiert. Dadurch ist auch die nutzbare Oberfläche der Platte gegenüber dem glasierten Rand ein wenig vertieft.

Um alle von der Herstellung stammenden unlöslichen und löslichen Verunreinigungen zu entfernen, werden vor dem Gebrauch die Platten mit Seife und Bürste gründlich mechanisch gereinigt und dann in ver-

Abb. 1.

dünnter HCl (1 : 20) 12 Stunden geweicht und 1 Stunde ausgekocht. Hierauf folgt eine 24stündige Wässerung in fließendem Leitungswasser und schließlich eine eintägige Behandlung mit destilliertem Wasser, das stündlich gewechselt wird. Nunmehr werden die Platten bei 105° C getrocknet und in wohlverschlossenen Standgläsern aufbewahrt.

Ihre Verwendung in der mykologischen und biochemischen Untersuchungstechnik ist äußerst mannigfaltig, weshalb hier nur ausprobierte Anwendungen näher beschrieben werden sollen.

1. Sporengewinnung.

Zu diesem Zwecke werden die vorgereinigten Porzellanplatten einzeln in etwa 1 cm weitere Petrischalen mit lose tiefübergreifendem Deckel eingestellt und in die Schale mit einem Spitzrohr frisch abgekochtes und erkaltetes Leitungswasser so hoch eingefüllt, daß die Unterseite der Porzellanscheibe ungefähr 1 mm in das Wasser eintaucht. So bleiben sie 24 Stunden lang stehen. Dann werden sie im Dampfschrank wie üblich diskontinuierlich sterilisiert. Abb. 1 zeigt in 2 die gebrauchsfertige Zusammenstellung. Sollte eine Platte soviel Flüssigkeit aufgenommen haben, daß der Wasserspiegel unter ihre Unterfläche absinkt, füllt man mit einer sterilen Pipette soviel steriles Wasser bei möglichst wenig ab-

gehobenem Schalendeckel nach, daß die Scheibenunterseite wieder ein wenig eintaucht.

Zur Bakteriensporenzüchtung verwendet man nur junge in voller Entwicklung stehende Agar- oder Gelatinekulturen, deren Mikrobenrasen mit einer Platinöse abgenommen und in dünner Schicht auf die Porzellanplatte ausgestrichen wird. Da die Sporen sich am schnellsten und besten bei gutem Luftzutritt zu bilden pflegen, empfiehlt es sich, Dosen zu verwenden, deren Schalenrand einige kleine dreieckige Ausnehmungen hat, so daß der aufgesetzte Deckel das Schaleninnere nicht völlig abschließt. Zum Nachfüllen sterilen Wassers benützt man die später beschriebenen Pipetten.

Bei sorgfältiger Arbeit bleibt selbst bei langer Zuchtdauer und oftmaligem Lüften des Deckels zwecks Entnahme von Sporenproben jede Infektion des Feuchtwassers und der Plattenoberfläche aus.

2. Untersuchung des Einflusses gelöster Stoffe auf die Sporulation.

Will man nun den Einfluß von Nährlösungen oder Salzlösungen auf die Sporenbildung untersuchen, dann bringt man, wie oben dargestellt, sie an Stelle des Wassers in die Schale. Und gerade in diesen Fällen ist die *Keimfreihaltung* dieser Lösungen trotz in ihnen auf der Plattenoberfläche vorgenommenen Mikrobenzüchtung von besonderem Werte und Vorteile. Man hat die Möglichkeit, jederzeit sozusagen „*nährbodenfrei*" die Zellen für die morphologische Untersuchung von der Porzellanoberfläche abzunehmen. Umgekehrt besteht jederzeit die Möglichkeit, kleine Mengen der verwendeten Lösungen „*zellenfrei*", also steril aus der Schale zu nehmen. Bei der Empfindlichkeit der heutigen mikrochemischen Reaktionen können wir an diesen zellenfreien Proben in reinster Form die infolge des Mikrobenwachstums eingetretenen Veränderungen der ursprünglichen Zusammensetzung qualitativ und vielfach auch quantitativ verfolgen und erfassen. Ebenso sind physiko-chemische Messungen an ihnen unschwer auszuführen.

Wenn es sich nur um die Feststellung der günstigsten Bedingungen für die Sporulation handelt und keine Untersuchung der Veränderungen des Befeuchtungsmittels vorgenommen wird, benützt man zweckmäßig zum Einstellen der Platten große Doppelschalen. Dadurch erreicht man, daß im Verhältnis zur Menge des sporulierenden Materials auf der Platte die Flüssigkeitsmenge sehr groß wird. Damit erzielt man eine praktisch so starke Verdünnung der Stoffwechselprodukte, daß sie auf Sporenbildungsvorgänge wirkungslos werden und als Fehlerquelle bei der Beurteilung der Lösungseinflüsse ausscheiden.

Sowohl zum Einfüllen der Lösungen als auch zur Entnahme während der Züchtung werden sterile Pipetten verwendet, wie sie Abb. 1 in 3, 4

und 5 zeigt. Um sofort gemessene Mengen aus diesen Pipetten ausfließen zu lassen, hält man sich einige mit entsprechender Teilung vorrätig. Die Ausflußspitzen unserer Pipetten haben eine innere Lichte von 1 mm, das Pipettenrohr eine solche von 4 mm, während die Rohrlänge bis zum erweiterten zylindrischen Ansatz 80 mm mißt. Dieser ist 50 mm lang und 8 mm weit, während das Ende desselben in ein ebenfalls 4 mm weites, 20 mm langes Rohr übergeht. Zu jeder Pipette gehört eine Rohrkappe. Der erweiterte Ansatz dient nach einer Füllung mit Watte als *Luftfilter* beim Aufsaugen und Ablassen der Flüssigkeit. Die derart vorbereitete Pipette wird mit Hilfe einer Watteeinlage in das Kappenrohr eingeschoben und in dieser Zusammenstellung im Heißluftschrank bei 150° C in der üblichen Weise sterilisiert. Abb. 1 hat in 4 eine sterile Pipette im Aufbewahrungszustande abgebildet. Vor dem Gebrauch setzt man die Kautschukkappe auf, wie es aus 5 der Abb. 1 zu entnehmen ist. Erst *unmittelbar* vor dem Gebrauch der Pipette zur Flüssigkeitsentnahme aus der Schale, die nicht weiter als unbedingt erforderlich geöffnet wird, entfernt man das Kappenrohr.

3. Die Mikrobenreinkultur auf der Porzellanplatte.

Wenn auch die heute verwendeten Reinkulturmethoden für Pilze und Bakterien, angefangen von der *Koch*schen Platte bis zur Tuschemethode *Burri*s und bis zum Einfangen und Übertragen einzelner Zellen mit Hilfe der Mikromanipulatoren unter der unmittelbaren mikroskopischen Kontrolle die Auslese von Bakterienarten ermöglichen, so bieten sich doch Schwierigkeiten und oft unüberwindliche Hindernisse, wenn alle in einem Bakteriengemisch vorhandenen Arten erfaßt und reinkultiviert werden sollen. Solche Forderungen werden von nahrungsmitteltechnischen Betrieben und besonders in Trinkwasserwerken oft gestellt. Hier versagen alle bisherigen Platten- und Tröpfchenmethoden und auch die Isolierung mit Mikromanipulatoren führt nicht zum Ziel, weil die erstgenannten Methoden den vielfältigen Sonderansprüchen der verschiedenen Arten nicht genügen können und bei der letztgenannten Isolierungsmethode aus dem verschiedenem Aussehen der einzelnen Zellen ihre Artzugehörigkeit kaum erkannt werden kann. Auch viele der so isolierten und auf sterile Nährböden übertragenen Keime wachsen und vermehren sich überhaupt nicht mehr. Einer vollständigeren Erfassung der in einem Gemisch befindlichen Bakterienarten kommt man nur mit den verschiedenen Tröpfchenmethoden etwas näher, wenn man sehr große Reihen mit verschiedenen Nährsubstraten anlegt und unter sehr unterschiedlichen äußeren Verhältnissen sich entwickeln läßt.

Zur Reinzucht können *Gelatineplatten* nur dann verwendet werden, wenn es sich um Mikrobenarten handelt, deren Temperaturoptimum für das Wachstum *unter* 25° C liegt. In diesem Falle wird das Wachstum

aller anderen vorhandenen, an höhere Temperaturen angepaßten Spezies unterdrückt. Es darf auch nicht vergessen werden, daß die raschwüchsigen Arten sehr reichlich Stoffwechselprodukte ausscheiden, die sich in der nächsten Umgebung anhäufen und von dort aus in die weitere Umgebung diffundieren. Dadurch wirken sie auf ihr eigenes weiteres Wachstum ungünstig und hemmen gleichzeitig die Entwicklung der anderen in der Ausstrahlungszone liegenden Zellen bei der Koloniebildung. Es ist lange bekannt, daß z. B. die Kolonien des Bacillus pyocyaneus ihre Umgebung durch das von ihnen erzeugte und abdiffundierende Pyocyanin keimfrei halten, also jedes Wachstum anderer Arten verhindern.

Die Verwendung von *Agarplatten* und *Agargelatineplatten* zur Reinkultur bei Temperaturen *über* 25° C bereitet infolge des Auftretens von Kondenswasser an der Oberfläche Schwierigkeiten. Man ist gezwungen, die Platten steril zu gießen und dann die Verdunstung des Kondenswassers abzuwarten, was immer einige Tage erfordert. Dann erst kann man das aufgeschwemmte Bakterienmaterial mit einer Glas- oder Platinnadel oder dem später beschriebenen Platinpinsel aufstreichen. Vor neuerlicher Kondenswasserbildung ist man aber keineswegs sicher, denn ein Ansteigen der Temperatur um nur wenige Grade über jene Temperatur, bei welcher die Verdunstung erfolgte, bewirkt eine schwache Kondenswasserbildung, die aber genügt, Kolonien ineinanderfließen zu lassen.

Bei allen *Gallerteplatten* muß eine hinlänglich *dicke* Schichte zur Erstarrung gebracht werden, nachdem in der flüssigen Gallerte die Mikroben möglichst gleichmäßig verteilt worden sind. Charakteristische Merkmale feinerer Art zeigen aber nur die an der *Oberfläche* zur Ausbildung gelangenden Kolonien und auch nur diese werden in der Regel zur Abimpfung verwendet. Innerhalb der ersten 24 bis 48 Stunden entwickeln sich aber nur jene lebensfähigen Keime zu kleinen Kolonien, die bei der einsetzenden Erstarrung der Gallerte sich gerade an der Oberfläche befunden haben und dort festgehalten wurden. Wie die Erfahrung zeigt, bleiben in dieser günstigen Lage auf der Oberfläche von der Größe der gebräuchlichen Petrischale nur sehr wenige Zellen, die dann in ihrer Entwicklung den anderen in der Tiefe voraneilen. Die in der Nährbodenmasse mehr oder minder tief eingebetteten Keime wachsen langsam zu meist uncharakteristischen Häufchen aus. Erst wenn Teile dieser Ansammlungen die Oberfläche der Gallerte erreichen, bilden sich von dieser Stelle ausgehend einigermaßen typische Kolonien aus, was mehrere Tage erfordert.

Eine befriedigende Methode der Reinzüchtung bei gleichzeitiger Erfassung möglichst aller in einem Gemisch befindlichen Arten müßte grundsätzlich darin bestehen, auf einer Fläche in entsprechender Entfernung oder passendem Abstande voneinander Mikrobenzellen festzuhalten und ihnen dabei die lebensnotwendigen Nahrungsstoffe in gelöster Form zuzuführen und gleichzeitig die entstehenden Stoffwechselprodukte

wegzuschaffen und endlich die Anwendung beliebiger Temperaturen innerhalb 0 und 80° C und die Zucht im Vakuum und beliebigen Gasen bei Drucken bis 1 Atü zuzulassen.

Allen diesen Belangen kommt nun die beschriebene unglasierte Porzellanplatte weitgehend entgegen. Sie ist der gegebene Träger allein und in Verbindung mit Gelatine, Agar, Blutserum, Albumin u. dgl. und infolge ihrer Porosität der Transporteur für die Zufuhr der Nahrung und die Abfuhr der Stoffwechselprodukte.

Für die Gewinnung von Reinkulturen mit Hilfe der Porzellanplatte habe ich im wesentlichen zwei Grundmethoden ausgearbeitet, die nebenbei ein äußerst sparsames Arbeiten in bezug auf den Verbrauch von Gelatine, Agar und Reagenzien gestatten.

A. Flüssigkeitsverdünnungsmethoden.

Grundsätzlich werden bei diesen Methoden die Bakterien oder Hefen in verflüssigter Gallerte *ohne* jeglichen Zusatz von Nährstoffen zur Anlage von Verdünnungen aufgeschwemmt. Die notwendigen Nährstoffe werden hingegen als reine Nährlösungen ohne Gallertezusatz bereitet und verwendet.

Die Durchführung dieser Methode erfordert folgende Vorbereitungen:

1. Kleine Proberöhren mit je 2 ccm steriler Gelatine.
2. Normal große Proberöhrchen mit Nährlösungen entsprechender Zusammensetzung.
3. In Doppelschalen eingestellte Porzellanplatten, sterilisiert.
4. Sterile Wattetamponstäbchen.
5. Platinösen von 4 mm Durchmesser, Platinimpfnadeln.
6. Sterile Pipetten der früher beschriebenen Art.

Die *Verdünnungen* zur Aussaat der Bakterien werden nach dem *Koch*schen Prinzip in kleinen Proberöhrchen von 10 mm innerer Weite und 12 cm Länge in verflüssigter Gelatine hergestellt. Um den eingebrachten Zellen günstige osmotische Verhältnisse zu schaffen, löst man die Gelatine in einer 0,5%igen NaCl-Lösung. Auf 100 ccm Kochsalzlösung nimmt man 2,5 g Gelatine, die man vor der Lösung im Dampfschrank einige Stunden quellen läßt. Sobald sich die Gelatine gelöst hat, neutralisiert man die Lösung mit 0,1 n-Soda- oder NaOH-Lauge, wobei als Indikator Phenolphthalein verwendet wird. Mit je 2 ccm dieser neutralen Gelatinelösung werden die vorsterilisierten, mit Wattebäuschen verschlossenen Proberöhrchen gefüllt und fraktioniert sterilisiert.

Zur Herstellung der dünnen Flächenausstriche auf der Porzellanplatte dienen „*Wattetamponstäbchen*“, wie eines in Abb. 2, 1 abgebildet ist. Auf ein dünnes Holzstäbchen wird an einem Ende ein Wattetampon aufgedreht und das derart adjustierte Stäbchen in ein Proberohr gesenkt, das mit einem Wattebausch verschlossen wird. So zubereitet werden die

Tamponstäbchen bei 140° C in Heißluft entkeimt und dann bis zum Gebrauch aufbewahrt.

Die *Platinösen* werden aus 0,3 mm dickem Pt-Draht gefertigt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Öse vollkommen geschlossen ist, wodurch ein Abfließen der Flüssigkeit beim Übertragen derselben vermieden wird. Aus gleich starkem Material werden die *Impfnadeln* gemacht.

Die *Reinzucht* wird nun folgendermaßen durchgeführt: In einem Wasserbad von 30 bis 35° C wird in drei Röhrchen die Gelatine verflüssigt. Analog dem *Koch*schen Reinzuchtverfahren legt man in einem Röhrchen

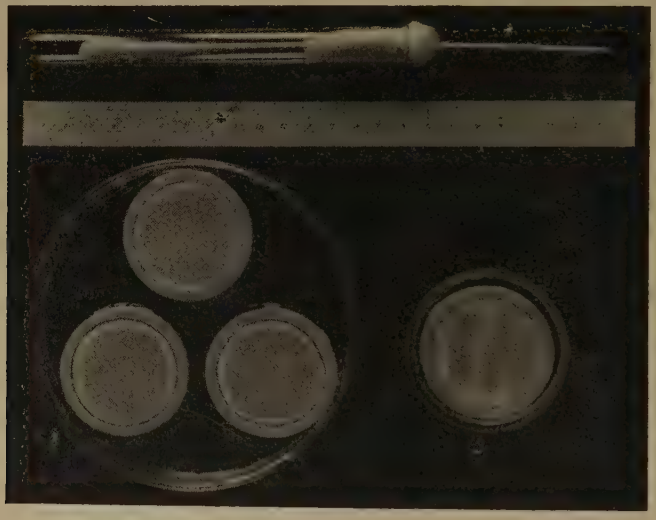


Abb. 2.

das „Original" dadurch an, daß man in die Gelatine soviel von dem zu untersuchenden Bakterienmaterial einbringt, bis eine schwache Trübung der Gelatine zu bemerken ist. Durch vorsichtiges Schwenken wird nun eine gleichmäßige Durchmischung und Verteilung der eingeimpften Zellen vorgenommen. Aus diesem Original überträgt man jetzt drei Ösen voll in das zweite Röhrchen und mischt wieder sorgfältig durch. Mit der neuerlich ausgeglühten und erkalteten Öse überträgt man nun abermals drei Ösen voll aus dem zweiten Röhrchen (Verdünnung 1) in das dritte und mischt wieder sorgfältig durch. Damit ist die Verdünnung 2 angelegt. Eine genügende Durchmischung ist nach 50- bis 60maligem Umschwenken unter Vermeidung des Benetzens des Watteverschlusses erreicht. Während dieser Verdünnungsarbeit kühlt man die mit der gewählten Nährlösung und den Porzellanplatten beschickten Petrischalen, wie sie 2 der Abb. 2 darstellt, im Kühlschrank auf 0° ab. Ich benütze meist die mit drei

Platten ausgestatteten größeren Doppelschalen, um gleichzeitig von jeder Verdünnung drei Aufstriche machen zu können. Es bietet dies den Vorteil, nach dem Angehen der Kolonien für die Abimpfung nach verschiedenen Zeiten bei kurzer Lüftung je eine Platte entnehmen zu können, die dann *nicht* mehr in die Schale zurückgestellt werden, sondern als erledigt zur Reinigung kommen. Nunmehr taucht man einen Stäbchentampon in die erste Verdünnung bei schräg gehaltenem Röhrchen ein und läßt ihn sich vollsaugen. Jetzt bestreicht man in raschen und gleichmäßigen Zügen die Oberfläche der gekühlten Platten bis etwa 5 mm zum glasierten Rand, wie es aus 2 der Abb. 2 ersichtlich ist. Auf der gekühlten Platte erstarrt dieser dünne Aufstrich fast augenblicklich. Die Schale kommt nun in den Brütschrank und kann bei Temperaturen bis 22° C gehalten werden. Gleiches geschieht mit der Verdünnung 2. Auf den Aufstrich des Originals verzichte ich meist, da hier die Zellen sehr nahe aneinander liegen und es daher zu keiner brauchbaren Koloniebildung kommen kann.

Wenn man mit der Nährlösung besonders sparsam umgehen will, kann man auf *einer* Platte die Ausstriche beider Verdünnungen machen, wie es aus 3 der Abb. 2 zu erkennen ist. Dabei stellt man in entsprechender Entfernung von der Verdünnung 1 einen und von der Verdünnung 2 zwei Aufstriche her.

Die Reinkultivierung *anaerober* Bakterienarten mit dem neuen Plattenverfahren bietet keine Schwierigkeiten, wenn hierzu die von mir angegebenen Methoden zur anaeroben Bakterienkultur in Weckgläsern verwendet werden[4]. Dieses Verfahren ermöglicht auch die Zucht in beliebigen Gasen.

Wenn es sich um die Isolierung von Spaltpilzarten handelt, die ihr Wachstumsoptimum bei *höheren* Temperaturen haben, wird die Gelatine durch *Agar* ersetzt.

Die Handelsdroge „Agar-Agar", einerlei von welcher Form, ist ihrer Herkunft und Bereitungsweise nach stark verunreinigt und enthält viele lösliche organische und anorganische Stoffe. Durch einfaches Auswässern erreicht man keine volle Reinigung. Deshalb lasse ich käuflichen Agar *ausfaulen*. Zu diesem Zwecke wird die zerkleinerte Droge, meistens handelt es sich um Fadenagar, in hohe und weite Standzylinder gebracht, die dann mit Leitungswasser gefüllt werden. Wegen der großen Quellfähigkeit dieses wasserunlöslichen Kohlehydrates darf man die Zylinder mit Agar nur bis zur Hälfte beschicken. Bei Zimmertemperatur gehalten, setzt alsbald ein mit Gasbildung verbundener Zersetzungsvorgang ein, der nach zirka 14 Tagen beendet ist. Dabei bleibt die *Gelose*, das Kohle-

---

[4] *F. Fuhrmann*, Zur anaeroben Kultur in Weckgläsern. Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II Bd. **104** (1942).

hydrat des Agars, auf die es ja ankommt, vollkommen unangegriffen. Nun wird 24 Stunden lang in fließendem Leitungswasser ausgewaschen und schließlich ebensolange in öfter gewechseltem *destilliertem* Wasser nachgewässert. Nun erfolgt die Trocknung des ausgefaulten Agars auf mit Organtin bespannten Hürden in einem staubfreien luftigen Raum bei Zimmertemperatur.

Für die Reinzucht benützen wir eine 0,3%ige Agargallerte, die genau so verarbeitet wird, wie früher für die Gelatine beschrieben. Es entfällt nur die Neutralisation, da ausgefaulter Agar neutral reagiert. Die Verflüssigung muß aber bei Siedetemperatur vorgenommen werden. Ohne Erstarrung kann dann auf 30° abgekühlt werden, bei welcher Temperatur die Verimpfung und das Aufstreichen erfolgt. Die wiedererstarrte Schichte wird erst wieder bei Temperaturen über 80° flüssig. Diese Eigenschaft gestattet es gerade, sehr hohe Züchtungstemperaturen anwenden zu können.

Wie schon früher angedeutet, zeigt die Agargallerte die unangenehme Eigenschaft, nach ihrer Erstarrung Kondenswasser auszupressen, das ihre Oberfläche überschwemmt, so daß angehende Oberflächenkolonien durcheinandergespült werden. Dadurch wird jede Isolierung unmöglich gemacht. Bei der überaus dünnen Agarschicht, die wir auf der Porzellanplatte herstellen, wirkt sich diese Eigenschaft nicht störend aus, weil die geringe Menge austretender Flüssigkeit sofort in das Porzellan diffundiert.

B. Isolierungsmethode durch Ausstrich.

Schon seit langer Zeit sind auch Methoden in Gebrauch, die Verdünnung in Flüssigkeiten durch sukzessives Abstreifen von Keimen von einem Platindraht oder Glasfaden auf eine Gelatine- oder Agarplatte zu ersetzen. Diese Verfahren der Mikrobenisolierung und Reinzüchtung lassen sich ohne weiteres mit Hilfe der Porzellanplatten durchführen und leiten sozusagen zur „*Porzellanplattenkultur*“ im allgemeinen über.

Bei dieser Isolierungsmethode legt man keine Verdünnungen in den verflüssigten Gallerten an, sondern schwemmt das Untersuchungsmaterial in Leitungswasser oder besser in einer sterilen physiologischen Kochsalzlösung auf. Zur Herstellung des Isolierstriches auf dem dünnen Agar- oder Gelatineüberzug der Porzellanplatte, der entweder mit der in A. angegebenen Gelatinelösung oder einer 0,3%igen Agarlösung mit dem Tamponstäbchen aufgetragen wurde, benützt man Platinnadeln oder Platinpinseln. Letzteren gebe ich den Vorzug. Der Platinpinsel, richtiger Platiniridiumpinsel genannt, wird von einem in das Ende eines Glasstabes eingeschmolzenen Bündel 0,03 bis 0,04 mm dicker Platiniridiumdrähte (zirka 20 Stück) in einer Länge von 3 cm gebildet. Reines Platin würde dafür zu weich sein. Einen solchen eben ausgeglühten und er-

kalteten Pinsel taucht man 2 cm tief in die Bakterienaufschwemmung ein und führt bei leichter schrägstehender Auflage des Pinsels parallele Striche aus, wobei sich die Keime längs der Striche verstreut auf der Gallertoberfläche abstreifen. Die weitere Züchtung erfolgt wie für A. angegeben.

4. Porzellanplatten-Mikrobenkultur.

Die unglasierte Porzellanplatte bietet aber auch als Unterlage für Bakterien- und Hefekulturen viele Vorteile gegenüber den bisher gebräuchlichen Flüssigkeitskulturen in Proberöhren und besonders gegenüber den Agar- und Gelatinekulturen in mehr oder minder großen Proberöhren. Denn sie allein ermöglicht eine strikte Trennung der sich entwickelnden Zellen von den sie ernährenden Lösungen. Diese sind und bleiben zellenfrei. Der Austausch der Stoffe erfolgt lediglich durch die Porzellanwand hindurch. Ich möchte sagen, die Ernährung, jede Mikrobenleistung und der Austausch aller Stoffe außerhalb der Zellen vollzieht sich reinlicher und kann in der dauernd steril bleibenden Flüssigkeit leichter überblickt werden. Wie schon einmal erwähnt, findet durch eine passende Auswahl und Anwendung des Verhältnisses zwischen Zellen- und Flüssigkeitsmenge eine so weitgehende Verdünnung der löslichen Ausscheidungsprodukte statt, daß eine Rückbeeinflussung des Wachstums von dieser Seite so gut wie ausgeschlossen ist. Jede chemische oder osmotische Wirkung auf das Zellenleben durch bestimmte Stoffe und Verbindungen in beliebiger Konzentration kann durch die Porzellanwand hindurch ausgelöst werden. Bei diesem neuen Zuchtverfahren treten auch die artspezifischen Wachstumsmerkmale, die sich in der Formung der ganzen Zelle und ihrer unter dem Mikroskop morphologisch erfaßbaren Inhaltskörper ausdrücken, markanter hervor. Die Bakteriensystematik und Diagnostik erhält in diesem neuen Kulturverfahren einen wertvollen Behelf zur Feststellung der Entwicklungskreise der verschiedenen Bakterienarten auf einwandfreier Grundlage. Eine weitgehende Kenntnis der Entwicklungszyklen der Bakterien bildet schließlich und endlich doch die einzige verläßliche Basis für die Artenunterscheidung und Diagnose.

Die neue Kulturmethode beruht grundsätzlich darauf, auf einer dünnen, möglichst indifferenten, gallertigen Zwischenschicht, die auf die Porzellanplatte, wie früher bei der Reinzucht beschrieben, aufgebracht ist, Strichkulturen mit Hilfe einer sterilen Glas- oder Platinnadel anzulegen und die notwendigen Nährstoffe aus sterilen Nährlösungen auf dem Diffusionswege durch die Porzellanplatte hindurch zuzuführen.

Die praktische Durchführung dieser Kulturmethode bietet keine Schwierigkeiten. Die dünne Gallertzwischenschicht stellt man nach der in A. gegebenen Vorschrift mit einer 3%igen Gelatine- oder 0,3%igen Agarlösung her. Nach erfolgter Erstarrung führt man die Impfstriche

mit der leicht auf der Oberfläche in geeigneter Stellung gezogenen Platinnadel aus, wobei man auf einer Platte in einem Abstande von etwa 5 mm mehrere Striche parallel macht. Auf diese Weise wird die Oberfläche gut ausgenützt und man gewinnt größere Kulturmengen.

In die Schale kann man jede Art von flüssigen Nährböden bringen, einerlei welche Reaktion sie besitzen. Die weitere Züchtung erfolgt bei beliebiger Temperatur bis 75° C, so daß auch alle thermophilen Bakterienarten gedeihen. Die anaerobe Zucht läßt sich ohne weiteres in meiner Weckapparatur (l. c. S. 121) ausführen.

Wenn man besonders zeitsparend arbeiten will, kann man bei der Vorbereitung aller angegebenen Methoden die Flüssigkeitsdurchtränkung der trockenen Platten im Vakuum vornehmen, wozu sich die genannte Weckapparatur sehr gut eignet. Schon nach wenigen Minuten zeigt dabei die Plattenoberfläche einen matten schwachen Glanz als Zeichen der vollzogenen Durchtränkung.

Schließlich sei noch kurz auf besondere Verwendungsmöglichkeiten der Porzellankulturplatten hingewiesen.

Sehr gut läßt sich mit dieser Kulturmethode der Einfluß von Giften, überhaupt von allen löslichen diffusiblen Verbindungen auf die voll entwickelten Zellen untersuchen. Zu diesem Zwecke legt man zuerst von der Bakterienart unter Verwendung der günstigsten Nährflüssigkeit Plattenstrichkulturen an. Von solchen gut angewachsenen jungen Kulturen macht man mit der Platinöse Abstriche auf eine Porzellanplatte *ohne* Gallertzwischenschicht, die von der zu prüfenden Lösung durch die Porzellanschicht hindurch benetzt wird. In stündlichen Zeitintervallen nimmt man dann mit der Impfnadel Bakterienproben ab und untersucht die eingetretenen Zellveränderungen.

In gleicher Weise lassen sich auch Desinfektionsmittel mit Testkulturen auf ihre bakterizide Wirkung prüfen, indem man mit den abgenommenen Bakterienproben Röhrchenkulturen mit Fleischbrühe impft und mit solchen Reihenkulturen jene Einwirkungszeit ermittelt, nach welcher die Bakterien entwicklungsunfähig geworden sind. Unter diesen Bedingungen ist der Desinfektionsversuch einwandfrei, da die Desinfektionswirkung etwa hemmende Einflüsse von sonst beim Verimpfen mitübertragener Nährlösung ausgeschaltet sind.

Auch die gegenseitige Beeinflussung zweier Bakterienarten durch ihre ausgeschiedenen Stoffe kann mit Hilfe der Porzellanplatten untersucht werden. *Auf* die Platte mit der Gallertzwischenschicht wird die eine Bakterienart verimpft und gezüchtet und gleichzeitig *in* die Nährflüssigkeit die andere Art eingesät. Bei dieser Versuchsanordnung haben wir zwei Bakterienarten räumlich getrennt in derselben Nährflüssigkeit, während ihre löslichen Ausscheidungsprodukte durch die Porzellanwand hindurch Zutritt zu beiden Arten haben.

Die Untersuchung der von den Bakterien erzeugten und von ihren *lebenden Zellen* in die Kulturflüssigkeit *abgegebenen Wirkstoffe* erfordert meistens eine Abscheidung der Zellen aus dem Nährsubstrat durch Ultrafiltration mit Über- oder Unterdruck. Solche Filtrationen verlaufen sehr langsam und sind infektionsfrei sehr schwierig durchzuführen, da keine Desinfektionsmittel zugegeben werden dürfen. Sie würden ja alle Bakterien töten und der Autolyse derselben Tür und Tor öffnen und damit alle löslichen Zellinhaltsstoffe in die Flüssigkeit gelangen lassen. Wir wollen aber nur die von den *lebenden* Zellen ausgesonderten Wirkstoffe in der zellenfreien Nährlösung untersuchen. Hier dürfte die Porzellanplattenkultur große Vorteile bieten.

Jedenfalls weisen die aufgezeigten Verfahren neue Wege zur Verfeinerung und Vertiefung der Erforschung des Bakterienlebens an sich und der von Bakterien und Hefen beeinflußten Vorgänge.

Zur Deutung des Potenzgesetzes der Adsorption.

Von
E. Cremer.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

I. Ableitung des Potenzgesetzes.

Die molekularkinetische Betrachtung des Adsorptionsvorganges führt auf ein Gesetz von der Form

$$a = z \cdot \frac{bc}{1+bc}, \tag{1}$$

(*Langmuir*sche Adsorptionsisotherme). a ist hierbei die Zahl der adsorbierten Moleküle, z die Zahl der für die Adsorption verfügbaren Zentren, c die Konzentration des zu adsorbierenden Stoffes im Gasraum (bzw. in der Flüssigkeit) und b der Adsorptionskoeffizient, dessen Temperaturabhängigkeit durch die Beziehung gegeben ist:

$$b = v\, e^{\lambda/RT}. \tag{2}$$

v hat die Dimension eines Volumens und läßt sich als „*Adsorptionsvolumen*" des adsorbierten Moleküls deuten.

In den meisten praktisch untersuchten Fällen beobachtet man jedoch eine andere Abhängigkeit zwischen adsorbierter Menge und angebotener Konzentration, die in der Form geschrieben werden kann:

$$a = \text{const}\ c^n \tag{3}$$

(empirische Adsorptionsisotherme, Potenzgesetz der Adsorption). Der Exponent n hat hierbei einen Wert zwischen 0 und 1.

Auch dieses Gesetz läßt sich in gleicher Weise wie die *Langmuir*sche Formel molekularkinetisch verstehen, wenn man annimmt[1], daß auf der

[1] *E. Cremer*, Z. angew. Chem. **51**, 834 (1938). — *E. Cremer* und *S. Flügge*, Z. physik. Chem., Abt. B **41**, 453 (1939).

adsorbierenden Oberfläche eine Vielzahl energetisch verschiedener Plätze vorhanden ist und daß die Zahl z_i der Zentren von der Art i (mit der Adsorptionswärme λ_i) durch den Ausdruck gegeben sei:

$$z_i = C\, e^{-\lambda_i/\text{const}} \quad (4)$$

Eine solche Zentrenverteilung kann dadurch zustande kommen, daß bei einer Vorbehandlungstemperatur $\mathfrak{T}$ – entweder durch eine Gleichgewichtseinstellung oder durch einen langsam verlaufenden Vorgang — die einzelnen Zentren mit einer Häufigkeit entstehen, die der Gleichung

$$z_i = C\, e^{-E_i/R\,\mathfrak{T}} \quad (5)$$

entspricht, wobei E_i die zu der Reaktion gehörige Wärmetönung, bzw. eine Aktivierungswärme bedeutet. Der weitere Ansatz

$$\lambda_i = \beta\, E_i \quad (6)$$

führt auf Formel (4), die dadurch die Form annimmt:

$$z_i = C\, e^{-\lambda_i/R\,\beta\,\mathfrak{T}}. \quad (7)$$

C wird dabei zunächst als ein für alle Zentren gleicher Faktor angesehen.

Der Ansatz (6) ist z. B. besonders leicht verständlich und mit anderen Erfahrungen in Einklang zu bringen, wenn die Herstellung aktiver Zentren in der Lösung einer adsorptiven Bindung mit einem stark adsorbierten Stoff besteht, dessen Adsorptionswärme E_i und dessen Konzentration c' sei. Die Zahl der freien Zentren (z_i) ist dann nach der Langmuirschen Beziehung $z_i \sim 1 - b\,c'/(1 + b\,c')$, bzw. wenn $b\,c' \gg 1$ und wenn c' konstant ist, unter Anwendung der Beziehung (2)

$$z_i = \text{const}\, e^{-E_i/R\,\mathfrak{T}}, \quad (8)$$

wie es der Gl. (5) entspricht[2].

Da alle Zentren gleichzeitig und unabhängig voneinander adsorbieren, ist die bei einer angebotenen Konzentration c auf dem Adsorbens festgehaltene Menge:

$$a = \Sigma_i\, z_i\, a_i \quad (9)$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke c_i, a_i und b_i entsprechend den Formeln (1), (7) und (2) erhält man

$$a = \sum_i C\, e^{-\lambda_i/R\,\beta\,\mathfrak{T}} \cdot \frac{v\,c\,e^{\lambda_i/R\,T}}{1 + v\,c\,e^{\lambda_i/R\,T}}. \quad (10)$$

Aus dieser Fassung der Gleichung ist die Identität mit dem empirischen Adsorptionsgesetz noch nicht ersichtlich, obgleich man sich schon durch ein Einsetzen weniger diskreter Werte von λ und Ausführung der

[2] Die Ansätze (5) und (6) sind jedoch keineswegs auf diesen Fall beschränkt, sondern haben eine viel allgemeinere Gültigkeit. Es ist auch nicht notwendig, daß $\mathfrak{T}$ eine Herstellungs- oder Vorbehandlungstemperatur bedeutet (s. w. u.).

Summierung von der Annäherung an die Gesetzmäßigkeit der Formel (3) überzeugen kann.

Zu einer geschlossenen Form der Gleichung (10) kommt man dadurch, daß man eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Zentren annimmt, deren λ sich von einem Minimalwert λ_0 bis zu einem Maximalwert λ_m erstreckt, so daß man die Summe durch ein bestimmtes Integral ersetzen kann.

$$a = C \int_{\lambda_0}^{\lambda_m} d\lambda e^{-\lambda/R\beta\mathfrak{T}} \frac{v c e^{\lambda/RT}}{1 + v c e^{\lambda/RT}}. \tag{11}$$

Zur Durchführung der Integration setzt man

$$e^{\lambda\left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{R\beta\mathfrak{T}}\right)} = e^{\frac{\lambda}{\alpha RT}} = x, \tag{12}$$

wobei

$$\alpha = \frac{1}{1 - \frac{T}{\beta\mathfrak{T}}}. \tag{13}$$

Die Differentiation von (12) ergibt

$$\frac{dx}{d\lambda} = \frac{x}{\alpha R T}. \tag{14}$$

Gleichung (11) wird somit

$$a = C \alpha R T \int_{x_0}^{x_m} dx \frac{v c}{1 + v c x^{\alpha}}. \tag{15}$$

Setzt man weiter:

$$(v c)^{\frac{1}{\alpha}} x = u, \tag{16}$$

und entsprechend

$$dx = du (v c)^{-\frac{1}{\alpha}}$$

so erhält man

$$a = C (v c)^{1 - \frac{1}{\alpha}} \alpha R T \int_{u_0}^{u_m} \frac{du}{1 + u^{\alpha}}. \tag{17}$$

Wenn

$$u_0 = (v c)^{1/\alpha} \cdot e^{\lambda_0/\alpha RT} \ll 1 \text{ und } u_m \gg 1$$

ist, läßt sich das Integral der Gl. (17) ersetzen durch das bestimmte Integral von 0 bis ∞, das den Wert hat[3]:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\pi}{\sin \frac{\pi}{\alpha}}$$

[3] Vgl. *E. Madelung, K. Boehle* und *S. Flügge*, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 3. Aufl., S. 13. 1936.

Führt man nun noch die Abkürzung

$$\frac{T}{\beta \mathfrak{T}} = n. \tag{18}$$

ein, so erhält man unter Benützung der Formeln (13) und (17):

$$a = \frac{C R T \pi}{\sin \pi (1-n)} (v c)^n. \tag{19}$$

Die Konstante C können wir hierbei noch normieren, indem wir setzen

$$\int_{z_0}^{z_m} dz = C \int_{\lambda_0}^{\infty} e^{-\lambda/R\beta\mathfrak{T}} d\lambda = A, \tag{20}$$

wobei A die Gesamtzahl aller Zentren ist, die belegt werden können.

Es ergibt sich dann

$$C = \frac{A}{R\beta\mathfrak{T}} \cdot e^{\lambda_0/R\beta\mathfrak{T}}. \tag{20a}$$

Es wird somit aus (19)

$$a = A e^{\lambda_0/R\beta\mathfrak{T}} F(n) (vc)^n. \tag{21}$$

Die Größe

$$F(n) = \frac{n\pi}{\sin[\pi(1-n)]} \tag{22}$$

ist in der Abb. 1 in Abhängigkeit von n graphisch dargestellt. Man sieht, daß diese Funktion bis $n = 0{,}5$ einen von 1 nicht sehr verschiedenen Faktor darstellt.

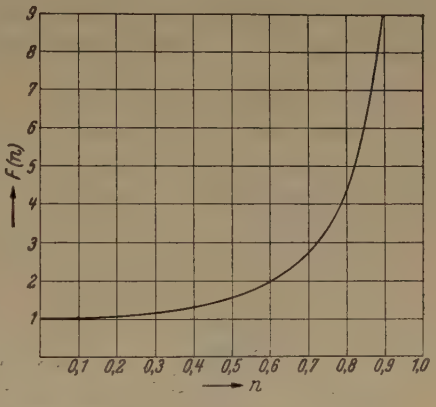


Abb. 1. Graphische Darstellung der Funktion $F(n) = n\pi/\sin[\pi(1-n)]$.

Bei höheren n-Werten steigt $F(n)$ allerdings beträchtlich an, doch ist zu bedenken, daß mit Annäherung von n gegen 1, also von α gegen 0, die oben eingeführte Bedingung $u_0 \ll 1$ nicht mehr gilt, man also das Integral nicht mehr von der unteren Grenze 0 an nehmen darf. Dies bewirkt eine Verkleinerung des Wertes von $F(n)$[4].

Die Gl. (21) läßt sich für $T = \text{const.}$ in der Form der empirischen Adsorptionsisotherme schreiben:

$$a = K' c^n. \tag{3a}$$

Hier ist zu bemerken, daß die Proportionalitätskonstante in dieser Schreibweise einen dimensionsführenden Faktor v^n enthält.

---

[4] Für $n \to 1$ und $u_0^\alpha > 0$ strebt das mit α multiplizierte Integral der Gleichung (17) dem Grenzwert $1\,n\,\frac{u_0^\alpha + 1}{u_0^\alpha}$ zu. Das bedeutet, da man u_0 als zwischen den Grenzen 100 und 10^{-4} liegend abschätzen kann, daß statt $F(n)$ eine Funktion $F'(n)$ einzusetzen ist, die für $n \to 1$ einen endlichen zwischen 0 und 10 liegenden Wert besitzt.

Wir wollen daher lieber die Formulierung wählen:

$$a = K\,(vc)^n. \tag{23}$$

Der Faktor v ist allerdings der direkten Messung nicht zugänglich.

Bei der nachfolgenden Berechnung wurde für das Adsorptionsvolumen v, stets das Molvolumen des flüssigen Adsorptivs eingesetzt. Wenn dieser Wert jedoch nicht dem wahren Adsorptionsvolumen entspricht, sondern um einen Faktor ε von diesem abweicht, so enthält der berechnete Proportionalitätsfaktor K eine Größe ε^n, die eine Temperaturabhängigkeit von K vortäuschen, bzw. eine vorhandene T-Abhängigkeit verschleiern könnte. Da man v nur auf die Größenordnung, also etwa auf den Faktor 10 abschätzen kann, liegt der Anstieg von $K = A \cdot e^{\frac{\lambda}{R\beta\mathfrak{T}}} F(n)$ um den Faktor 4 (wie er z. B. gemäß Abb. 1 durch die Veränderung von $F(n)$ bei der Variation von n zwischen 0,2 und 0,8 auftreten würde) innerhalb der durch v bedingten Unsicherheit.

II. Auswertung experimenteller Befunde nach der Adsorptionsgleichung.

1. Prüfung der Beziehung $n = \frac{T}{\beta\mathfrak{T}}$.

a) Abhängigkeit des Exponenten n von T.

Zahlreiche Versuche[5] u. a. auch die mit besonderer Sorgfalt von *Peters* und *Weil*[6] ausgeführten Messungen der Adsorption von Edelgasen an Aktivkohle, die sich über einen Druckbereich von 1 bis $1^1/_2$ Zehnerpotenzen erstrecken, lassen sich entsprechend Formel (23) auswerten. Die Auftragung im $\log c$ — $\log p$-Diagramm ergibt gerade Linien, deren Neigungstangens $= n$ ist. Die so ermittelten n-Werte sind in Abb. 2 gegen T aufgetragen. Gemeinsam mit *A. Kunte*[7] durchgeführte Messungen der Adsorption von Acetylen an Supersorbonkohle ergaben in einem Bereich, der — je nach der Temperatur — zwischen $^1/_{10}$ und 10 Torr, bzw. 1 und 100 Torr lag, ebenfalls eine der Formel (23) entsprechende Gesetzmäßigkeit. Die zugehörigen n-Werte sind in dem Diagramm Abb. 2 mit aufgeführt. Das Diagramm bestätigt für Krypton, Xenon und Acetylen die theoretisch geforderte Beziehung:

$$n = \text{const}\ T.$$

Für Argon ist im Gebiet $n < 1$ nur ein einziger Meßwert vorhanden. Die durch den Nullpunkt führende Gerade ist in diesem Fall extrapoliert, doch fügt sich ihre Neigung, wie aus dem nächsten Abschnitt ersichtlich, sehr gut in die Gesetzmäßigkeit der anderen Kurven ein.

[5] Vergl. z. B. *E. Cremer* und *S. Flügge*[1].
[6] *K. Peters* und *K. Weil*, Z. physik. Chem., Abt. A 148, 1 (1930).
[7] *A. Kunte*, Dissertation. Innsbruck. 1946.

b) Der Faktor β.

Um den Faktor β zahlenmäßig festzulegen, müßte man außer T auch $\mathfrak{T}$ kennen.

Eine Auswertung entsprechend der theoretisch geforderten Abhängigkeit des Exponenten n von der Vorbehandlungstemperatur $\mathfrak{T}$ konnte für das System Edelgas (bzw. Acetylen) und Adsorptionskohle leider nicht vorgenommen werden, da bis jetzt Messungen der Adsorption dieser Gase mit variierter Herstellungstemperatur des Adsorbens noch nicht vorliegen. Bei den Messungen von *Cremer* und *Kunte* ist die Vorbehandlungstemperatur bekannt: die Kohle wurde bei $\mathfrak{T} = 800°$ entgast. Setzt man diesen Wert in die gemessenen n-Werte ein, so erhält man $\beta = 0{,}50$.

Es ist jedoch wahrscheinlich das $\mathfrak{T}$ der Formel mit dieser Entgasungstemperatur nicht identisch. $\mathfrak{T}$ kann auch eine „fiktive Temperatur" darstellen, d. h. nur eine Größe, die den Unordnungsgrad der Oberfläche charakterisiert.

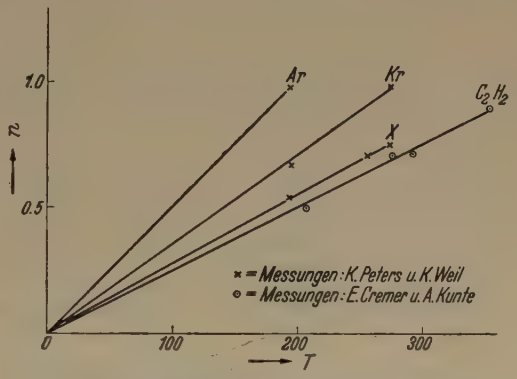


Abb. 2. Abhängigkeit des Exponenten n von der absoluten Temperatur bei der Adsorption von Edelgasen und Acetylen an Kohle.

Für die *Peters*schen Versuche ist jedenfalls anzunehmen, daß $\mathfrak{T}$ für alle Messungen gleich war. Da sich die Werte von *Cremer* und *Kunte* gut unter die Werte von *Peters* und *Weil* einreihen lassen (vgl. Tab. 1), ist zu vermuten, daß die durch $\mathfrak{T}$ charakterisierte Oberflächenbeschaffenheit in beiden Fällen nicht sehr verschieden war.

Tabelle 1. Proportionalität der β-Werte mit Verdampfungswärme ($\mathfrak{L}_s$) und kritischer Temperatur.

Gas	$\operatorname{tg}\varphi \cdot 10^3$	$\beta\,\mathfrak{T}$	$\mathfrak{L}_s$ in kcal	$\operatorname{tg}\varphi \cdot \mathfrak{L}_s\, 10^3$	T_k	$\operatorname{tg}\varphi \cdot T_k$
Ar	0,51	196	1,59	8,1	150,8	0,77
Kr	0,36	279	2,31	8,3	210,7	0,76
X	0,28	358	3,02	8,4	287,8	0,80
C_2H_2	0,25	400	4,27	10,7	308,9	0,77

In der Tab. 1 sind zunächst (Spalte 3) die aus der Beziehung

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{1}{\beta\,\mathfrak{T}}$$

(Spalte 2) ermittelten $\beta\,\mathfrak{T}$-Werte aufgeführt. Diese kann man, wenn

man $\mathfrak{T} = \text{const}$ setzt, entsprechend der Definition von β, als relatives Maß für die Adsorbierbarkeit der einzelnen Gase auffassen, und es erscheint somit sinnvoll, sie denjenigen Größen proportional zu setzen, die ein Maß für die Kondensierbarkeit darstellen, nämlich der Verdampfungswärme $\mathfrak{L}_s$, bzw. der dieser (entsprechend den Regeln von *Trouton* und *Guldberg*) proportionalen kritischen Temperatur. Aus der Konstanz der Zahlenwerte der Spalte 5 und 7 folgen die Proportionalitäten

$$\beta = \text{const} \,.\, \mathfrak{L}_s \text{ bzw. } \beta = \text{const} \,.\, T_k.$$

Auf eine lineare Beziehung zwischen n und der reduzierten Temperatur wurde bereits von *Peters*[8] hingewiesen.

c) Abhängigkeit des Exponenten n von $\mathfrak{T}$.

Die Abhängigkeit des Exponenten n von der Vorbehandlungstemperatur, also die Frage, ob diese mit dem Parameter $\mathfrak{T}$ der Formel (7) identisch ist, wurde bisher nur für die Adsorption von Äthylalkohol an Neodymoxyd geprüft. Es wurde bereits in einer früheren Arbeit[1] die Beziehung $n \sim 1/\mathfrak{T}$ verifiziert. Bei neueren Messungen gemeinsam mit *K. Schilling* konnte der Meßbereich erweitert werden und die obige Beziehung über ein $\mathfrak{T}$-Intervall von 700° bis 1170° K sehr exakt bestätigt werden. Die Werte sind in nachfolgender Arbeit von *K. Schilling* aufgeführt.

Der Fall ist hier jedoch etwas anders geartet als bei der Adsorption der Edelgase, da die Adsorption des Alkohols nicht völlig reversibel ist: Bei einer Erniedrigung des Druckes über dem Adsorbens bleibt mehr Alkohol adsorbiert, als es der bei allmählicher Erhöhung des Druckes gewonnenen Adsorptionsisotherme entsprechen würde. Dieser Befund kann, ebenso wie die Tatsache, daß der Faktor β in diesem Falle gleich 1 ist, mit den in Abschnitt I ausgeführten Überlegungen nicht ohne bisher wenig gesicherte Zusatzhypothesen in Einklang gebracht werden.

Es handelt sich hier auch nicht um eine reversible Oberflächenbeschaffenheit, da eine kurzfristige Erhitzung auf höhere Temperatur (z. B. 900° C) die Oberfläche so dauerhaft verändert, daß auch durch längere Rückbehandlung bei tieferer Temperatur (z. B. 700° C) die Oberfläche nicht wieder die alte Beschaffenheit annimmt. Es konnte für diesen Fall ferner gezeigt werden, daß die Veränderung der Oberfläche nicht durch eine langsam fortschreitende Reaktion bedingt wird, da die Oberflächenbeschaffenheit schon nach 10 bis 20 Minuten Erhitzungsdauer eingestellt ist und sich dann selbst bei mehrstündiger Behandlung nicht mehr ändert.[9]

---

[8] *K. Peters*, Z. physik. Chem., Abt. A **180**, 79 (1937).

[9] Unveröffentlichte Messungen von *E. Cremer*, z. T. gemeinsam mit *E. Marschall*.

2. Bestimmung der Werte von K.

Berechnet man entsprechend der Formel (23) den Proportionalitätsfaktor K für die von *Peters* und *Weil*[6] gemessenen Adsorptionsisothermen von Argon, Krypton und Xenon, sowie für die von *Cremer* und *Kunte*[7] gemessenen Isothermen des Acetylens unter Einsetzung der Werte des Molvolumens der flüssigen Gase für v, so erhält man, wie aus der Tab. 2 ersichtlich ist, Werte, die innerhalb der Fehlergrenze völlig konstant sind.

Tabelle 2. Zusammenstellung der K-Werte.

Gas	T	n	log K	nach Messungen von
Ar	194	0,97	4,57	*Peters* und *Weil*[6]
Kr	194	0,67	3,81	
	273	0,97	4,39	
X	194	0,54	3,87	
	255	0,71	3,88	
	273	0,75	3,93	
C_2H_2	206	0,50	4,07	*Cremer* und *Kunte*[7]
	273	0,71	3,95	
	291	0,72	4,06	
	353	0,90	4,17	

Die K-Werte beziehen sich auf Normal-ccm pro g Adsorptionskohle. Für v wurde eingesetzt: bei den Edelgasen 22, beim Acetylen 25 ccm/mol.

Der von *Peters*[8] berechnete Proportionalitätsfaktor entspricht unserem K' in Gl. (3a) und enthält also noch notwendig einen dimensionsführenden Faktor v^n. Hierdurch ergibt sich die von *Peters*[8] gefundene Gesetzmäßigkeit, daß eine n proportionale Größe in log K' als Summand auftritt. Sie ist jedoch nur mathematisch und nicht physikalisch bedingt und verschwindet, sobald man durch geeignete Wahl des Maßsystems $v = 1$ setzt.

Eine einfache Ableitung des Potenzgesetzes der Adsorption.

Von
K. Schilling.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck.[1]

(Eingelangt am 24. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Wie in der vorstehenden Abhandlung näher ausgeführt wird, läßt sich mit der Annahme, daß die aktiven Zentren einer adsorbierenden Oberfläche in einer Verteilung vorliegen, bei der die Häufigkeit (dz) der Zentren mit einer Adsorptionswärme zwischen λ und $d\lambda$ gegeben ist durch die Gleichung

$$dz = C\, e^{-\frac{\lambda}{R\beta\mathfrak{T}}}\, d\lambda, \tag{1}$$

eine Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration c des Adsorptivs ableiten, die der empirischen Isotherme[2]

$$a = \text{const}\, c^n$$

entspricht.[3,4] Für den Exponenten n ergibt sich der Wert:

$$n = \frac{T}{\beta\mathfrak{T}}.$$

Der Parameter $\mathfrak{T}$ ist dabei in einigen Fällen mit der Herstellungstemperatur des Adsorbens identisch, während durch den konstanten Faktor β der Adsorptionsspezifität Rechnung getragen wird. Die Ausrechnung, die auf eine Integration über sämtliche Zentren hinausläuft, wobei für jede Zentrenart die *Langmuir*-Isotherme als gültig angenommen wird, ist in ihrer physikalischen Bedeutung unübersichtlich. Es ist daher von Interesse, daß es unter gewissen vereinfachenden Annahmen möglich

[1] Die Revision der Arbeit wurde von *E. Cremer* vorgenommen, da es nicht möglich war, Herrn *Schilling* (Kopenhagen) die Korrekturbogen zugänglich zu machen.

[2] Oft auch *Ostwald-Freundlich*sche oder *Freundlich*-Isotherme genannt.

[3] *E. Cremer*, Z. angew. Chem. **51**, 834 (1938).

[4] *E. Cremer* und *S. Flügge*, Z. physik. Chem., Abt. B **41**, 453 (1939).

ist, das gleiche Ergebnis durch einige der Vorstellung unmittelbar zugängliche Ansätze zu erhalten.

Wir gehen davon aus, daß das Adsorptiv jeweils an Zentren möglichst hoher Adsorptionswärme bevorzugt festgehalten wird. Es seien also alle Zentren mit einer Adsorptionswärme oberhalb eines gewissen λ_x besetzt, diejenigen mit einem λ kleiner als λ_x seien frei. Der Betrag von λ_x hängt dabei von der adsorbierten Menge ab. Unter Zugrundelegung der *Cremer*schen Annahme[3] einer exponentiellen Zentrenverteilung entsprechend Formel (1) ergibt sich für die besetzten Zentren und damit für die adsorbierte Menge:

$$a = C \int_{\lambda_x}^{\infty} e^{-\lambda/R\beta\mathfrak{T}}\, d\lambda = C \cdot R \cdot \beta \cdot \mathfrak{T} \cdot e^{-\lambda_x/R\beta\mathfrak{T}}. \qquad (2)$$

Wird die adsorbierte Menge um einen kleinen Betrag verringert, so findet diese Änderung ausschließlich an Zentren mit der Adsorptionswärme λ_x statt. Diejenigen mit einem höheren Wert von λ werden erst in Mitleidenschaft gezogen, wenn alle mit einer kleineren Adsorptionswärme ihre festgehaltenen Moleküle abgegeben haben. Ebenso nehmen diejenigen mit einem λ kleiner als λ_x erst dann Moleküle aus dem Gasraum auf, wenn sämtliche Zentren höherer Adsorptionswärme besetzt sind. Wir sind daher berechtigt, für die Beziehung zwischen der Dichte c im Gasraum und der Adsorptionswärme λ_x der jeweils in Frage kommenden Zentren die Gleichung von *Clausius-Clapeyron* anzusetzen:

$$\ln c = -\frac{\lambda_x}{R\,T} - \ln v. \qquad (3)$$

$\ln v$ stellt dabei eine für die Ableitung belanglose Integrationskonstante dar, deren Dimension sich aus der Forderung ergibt, daß das unter dem Logarithmus stehende Glied ($c.\,v.$) eine reine Zahl sein muß.

Durch Eliminieren von λ_x aus den Gl. (2) und (3) erhalten wir dann als Beziehung zwischen a und c:

$$a = \text{const}\,(v\,c)^{\frac{T}{\beta\mathfrak{T}}} \qquad (4)$$

in Übereinstimmung mit der empirischen Adsorptionsisotherme und (bezüglich des Exponenten) mit dem Ergebnis der Rechnung von *Cremer* und *Flügge*.[4]

Messungen zur Prüfung der Gleichung (4).

In der folgenden Tabelle sind die früheren Ergebnisse[4] aufgeführt, zusammen mit neueren Werten, die im Rahmen einer weiteren Überprüfung der Beziehung (4) erhalten wurden. Bei diesen letzteren wurde der Bereich von $\mathfrak{T}$ um etwa 300° erweitert sowie die Abhängigkeit von T geprüft.

Die Herstellung der Präparate erfolgte durch halbstündiges Erhitzen von Neodymnitrat, wobei $\mathfrak{T}$ auf 1% genau konstant gehalten wurde.

Der Vergleich der Neigungen der logarithmischen Auftragung mit den Werten für $\frac{T}{\mathfrak{T}}$ zeigt eine volle Bestätigung der Formel (4). Für diesen Fall (Äthylalkohol an Neodymoxyd) ergibt sich der Faktor $\beta = 1$.

Tabelle. Adsorption von Äthylalkohol an Neodymoxyd bei verschiedenen T und $\mathfrak{T}$.

Nr.	$\mathfrak{T}$ in °K	T in °K	$\frac{T}{\mathfrak{T}}$ berechnet	n gefunden	Messungen von
1	700	460	0,66	0,68	
2	793	460	0,58	0,59	*Crémer*[3]
3	926	460	0,50	0,49	
4	973	489	0,50	0,48 ± 0,02	
5	1173	489	0,42	0,42 ± 0,03	*Cremer* und
6	1173	373	0,32	0,34 ± 0,03	*Schilling*
7	1173	293	0,25	0,23 ± 0,01	

Bemerkungen zur Tabelle: Die Temperatureinstellung erfolgte bei den Messungen 1 bis 3 durch Paraffinbad, bei 4 bis 6 durch siedendes Naphthalin bzw. Wasser, bei 7 durch ein Wasserbad. Die Richtungskoeffizienten n der Versuche 4 bis 7 sowie die angegebenen Fehlergrenzen wurden aus vier bis acht Meßpunkten nach den bekannten Formeln der Ausgleichsrechnung ermittelt.[5] Das untersuchte Druckintervall lag zwischen $^1/_{10}$ und 1 mm Hg.

[5] Vgl. z. B. *Koller*, Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen. Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1941.

Über die Synthese des d,l-Oxysparteins.

Von

F. Galinovsky und G. Kainz.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(*Eingelangt am 25. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.*)

Das im Besenginster und in zahlreichen Lupinenarten vorkommende Spartein und viele andere Alkaloide, die das gleiche C-H-N-Gerüst wie Spartein besitzen, so das Lupanin, Anagyrin, Aphyllin und Aphyllidin, waren, zum Teil schon seit vielen Jahrzehnten, Gegenstand eingehender Untersuchungen. Die Versuche zur Ermittlung der Konstitution haben bezüglich des Aufbaues dieser interessanten und wichtigen Alkaloide weitgehend Klärung und Übereinstimmung gebracht. Eine Synthese aber ist bis heute noch von keinem dieser Alkaloide durchgeführt worden.

G. R. Clemo, *W. McG. Morgan* und *R. Raper*[1] gelang jedoch die Synthese des d,l-Oxysparteins, das identisch war mit der aus d,l-Spartein durch Oxydation erhaltenen Verbindung.[2] Das d,l-Spartein konnte zwar in der Natur noch nicht aufgefunden werden, wurde aber durch Reduktion des natürlich vorkommenden d,l-Lupanins dargestellt.[2] Die Synthese des d,l-Oxysparteins von *Clemo*, *Morgan* und *Raper* nimmt folgenden Verlauf: 1 Molekül Orthoameisensäureester wird mit den reaktionsfähigen Methylengruppen von 2 Molekülen α-Pyridylessigsäure-äthylester zur Verbindung I kondensiert. Hierauf erfolgt Ringschluß zwischen dem Iminostickstoff des tautomer reagierenden Pyridinkernes und der Carbäthoxygruppe, wodurch in guter Ausbeute eine kristallisierte gelbe Verbindung, das 5-Carbäthoxy-7-(α-pyridyl)-8-oxo-ps-chinolizin-(8) (Formel II),[3] entsteht.

---

[1] J. chem. Soc. London, **1936**, 1025.

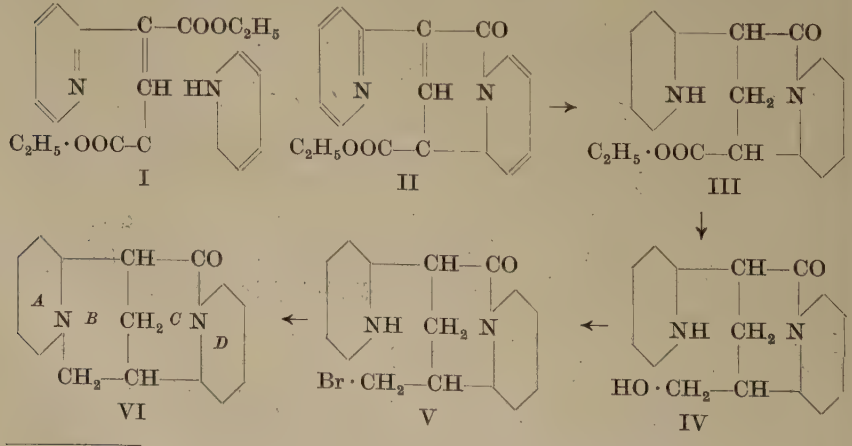
[2] *G. R. Clemo* und *G. C. Leitch*, J. chem. Soc. London, **1928**, 1811.

[3] Bei *G. R. Clemo* 1-carbethoxy-4-keto-3-(2′-pyridyl)-pyridocoline genannt. Unsere Bezeichnung erfolgt in Anlehnung an die Bezeichnungsweise im Beilstein.

Die Stammsubstanz dieser Verbindung, das 7-(α-Pyridyl)-8-oxo-ps-chinolizin-(8) (Formel XV) ist, wie wir gefunden haben, ebenfalls eine kristallisierte gelbe Substanz, die wie II stark fluoresziert. Zu ihr stehen in naher Beziehung das 8-Oxo-ps-chinolizin-(8), sowie ein einfacheres Derivat desselben, das 2,4-Dimethyl-8-oxo-ps-chinolizin-(8), ein auch synthetisch zugängliches Abbauprodukt des dem Spartein nahestehenden Cytisins, welche durch Arbeiten von *E. Späth* und *F. Galinovsky*[4] bekannt wurden.

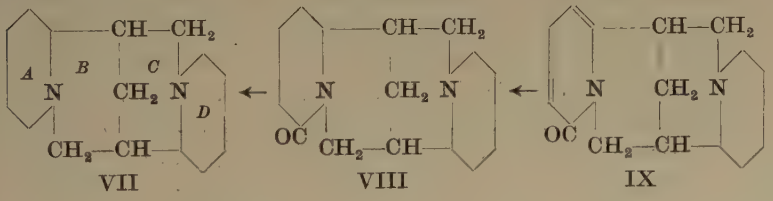
Die englischen Autoren haben nun versucht, die laktamartig gebundene Carbonylgruppe von II elektrolytisch zu reduzieren, jedoch ohne Erfolg. Wohl aber konnten die 7 Doppelbindungen, nämlich die des 8-Oxo-ps-chinolizyl-(8)- sowie des Pyridyl-Restes, bei der katalytischen Hydrierung unter Bildung der Verbindung III abgesättigt werden. Die Carbäthoxygruppe der Verbindung III wurde nun nach *Bouveault-Blanc* zum Alkohol (IV) reduziert und dieser mittels PBr_5 in das Bromid (V) übergeführt. Das Bromid ergab beim Erhitzen mit wasserfreiem K_2CO_3 im Rohr bei Wasserbadtemperatur Ringschluß unter Bildung von Oxyspartein (VI).

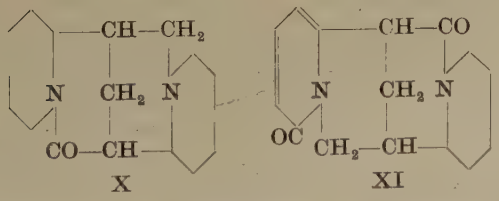
Die Verbindungen III, IV und V konnten nicht mehr rein erhalten werden, da selbst bei Destillation im Hochvakuum Zersetzung eintritt, wobei, wie *G. R. Clemo* annimmt, partieller Ringschluß stattfindet. Daher waren die Ausbeuten auch ziemlich gering. So wurden aus 10 g der Verbindung II nur 0,2 g noch unreines d,l-Oxyspartein gewonnen. Diese Ausbeute ist zu niedrig, um aussichtsreiche Versuche zur völligen Synthese des natürlichen Sparteins, also zur Weiterreduktion des d,l-Oxysparteins zum d,l-Spartein sowie zur Spaltung desselben in die optischen Antipoden, durchführen zu können.



[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 761 (1936); **71**, 721 (1938).

In der Verfolgung dieses Zieles standen wir also vor der Aufgabe, die Synthese des d,l-Oxysparteins so zu gestalten und zu vereinfachen, daß das synthetische Oxyspartein zu einer gut zugänglichen Verbindung wird. Es kamen uns dabei Erfahrungen sehr zustatten, die wir bei der katalytischen Reduktion von Alkaloiden der Sparteingruppe, die einen Laktamring enthalten, gesammelt hatten.[5] Hiebei hatte sich gezeigt, daß Lupanin (VIII) und Anagyrin (IX), das sich durch Hydrierung auch in Lupanin überführen läßt und die beide die Laktamgruppe in einem *Außenring* enthalten, unter bestimmten Bedingungen bei Anwesenheit eines wirksamen Platinkatalysators glatt zu Spartein (VII) reduziert werden können. Auch Aphyllin (X), das nach den bisherigen Ergebnissen die Laktamgruppe in einem *Innenring* enthält, ließ sich zu Spartein reduzieren. Hingegen blieb das Oxyspartein (VI), das in der Natur noch nicht aufgefunden wurde, aber bei milder Oxydation des Sparteins erhalten wird, bei katalytischen Reduktionsversuchen völlig unangegriffen. Ferner wurde Oxyanagyrin (XI) (Anagyramid), das von *H. R. Ing*[6] bei der Oxydation des Anagyrins erhalten wurde, bei der katalytischen Reduktion nur im Pyridonring (Außenring) durchgreifend reduziert, der zweite Laktamring (Innenring) blieb unangegriffen und es entstand reines Oxyspartein (VI).

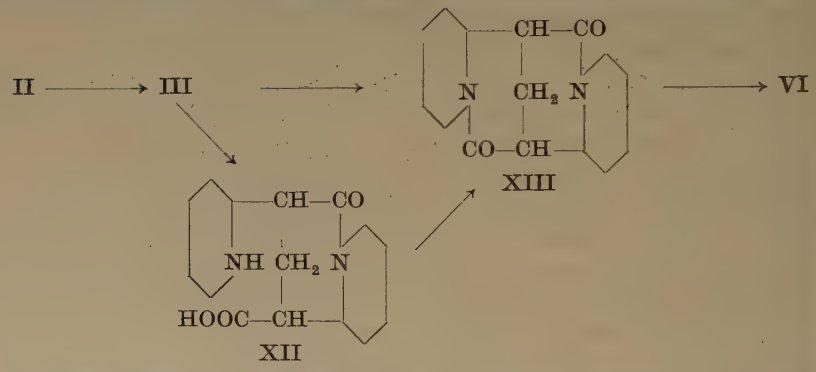




Damit ist bewiesen, daß Oxyspartein die Laktamgruppe im Ring *C* enthält, wenn man mit *A* den Ring bezeichnet, der im Lupanin und Anagyrin als Piperidon- bzw. als Pyridonring vorkommt. Damit ist weiters bewiesen, daß die beiden Methylengruppen der Innenringe des Sparteins, die den Stickstoffatomen benachbart sind, nicht gleichwertig

[5] *F. Galinovsky* und *E. Stern*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 132 (1944).
[6] J. chem. Soc. London, **1933**, 504.

sind, wie dies noch von *Clemo, Morgan* und *Raper*[1] angenommen wurde. Diese Ungleichwertigkeit, die sich z. B. im verschiedenen Verhalten des Aphyllins und Oxysparteins bei der katalytischen Reduktion äußert, kann also nach den bisherigen Ergebnissen nur dem verschiedenen räumlichen Bau der beiden Innenringe des Sparteins zuzuschreiben sein.



Wir wendeten nun die von uns ausgearbeitete Methode der katalytischen Reduktion von Laktamen auf das von *Clemo* und Mitarbeitern[1] erhaltene Kondensationsprodukt II an. Wir konnten dabei nur die von den englischen Autoren beobachtete Hydrierung von 7 Doppelbindungen feststellen, eine Reduktion der Laktamgruppe konnte nicht erzielt werden. Die Laktamgruppe der hydrierten Verbindung III verhält sich also bei Reduktionsversuchen so wie die des Oxysparteins. Die Weiterführung der Synthese war nun nach zwei Methoden möglich. Nach Verfahren 1 stellten wir durch völlige Verseifung des hydrierten Esters (III) mit HCl das Aminosäurechlorhydrat her, das in die freie Aminosäure (XII) übergeführt wurde. Beim Erhitzen der Aminosäure auf 200° mit nachfolgender Destillation im Hochvakuum wurde eine Verbindung erhalten, die nach Entstehung, Eigenschaften und Analyse als Dilaktam anzusehen ist. Hiebei erfolgte Ringschluß zwischen der Carboxylgruppe und dem Iminostickstoff der Aminosäure (XII) unter Bildung des Dilaktams (XIII). Dieses Dilaktam wird im folgenden als 10,17-Dioxospartein bezeichnet.[7] Die zweite, bei dem Ringschluß aus der Aminosäure gebildete Laktamgruppe sollte sich nach den bisherigen Erfahrungen wie die des Aphyllins verhalten, sich also katalytisch reduzieren lassen. Wir führten die Reduktion mit dem aus PtO_2 hergestellten wirksamen Pt-Katalysator in salzsaurer Lösung durch und konnten tatsächlich eine 2 Molen Wasserstoff, also der Reduktion einer Laktamgruppe zur sauerstofffreien Verbindung entsprechende Wasserstoffaufnahme beobachten. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde fast reines Oxyspartein erhalten,

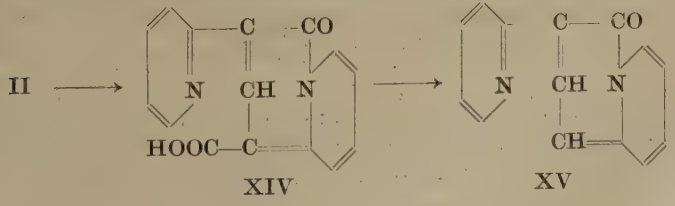
[7] Die Numerierung der C-Atome des Sparteins erfolgt in derselben Weise, wie bei *G. R. Clemo* beim Oxyspartein[1] angegeben.

das nach dem Umlösen den richtigen Schmelzpunkt von 112° zeigte und mit dem aus d- und l-Oxyspartein hergestellten Racemat von gleichem Schmelzpunkt identisch war.

Nach Verfahren 2 läßt sich noch eine bedeutende Vereinfachung der Oxysparteinsynthese erzielen. Wie wir im vorhergehenden schon gezeigt haben, führt ein Ringschluß zwischen der Carboxyl- und der Iminogruppe der Aminosäure (XII) quantitativ zum 10,17-Dioxospartein (XIII). Es erschien nun zweckmäßig zu untersuchen, ob schon bei der Verbindung III ein Ringschluß zwischen der Carbäthoxy- und der Iminogruppe unter Bildung von 10,17-Dioxospartein möglich wäre. Hiebei sei erwähnt, daß die englischen Autoren bei Destillation der Verbindung III eine teilweise Umsetzung feststellten, wobei sie stets untrennbare Gemische erhielten. Sie vermuteten deshalb, daß ein partieller Ringschluß stattgefunden hat. Um bei der Verbindung III Ringschluß zu erreichen, erhitzten wir dieselbe auf 200° und erhielten bei der anschließenden Destillation im Hochvakuum das 10,17-Dioxospartein. Um die Vollständigkeit des Ringschlusses zu überprüfen, führten wir eine Äthoxylbestimmung aus, die ein negatives Resultat ergab. Damit ist erwiesen, daß auch diese Ringschlußbildung quantitativ verläuft und die Verbindung XIII auf diesem einfacheren Weg in gleicher Ausbeute wie nach Verfahren 1 erhalten werden kann. Das so gewonnene Dioxospartein wurde, wie bereits angeführt, katalytisch zu d,l-Oxyspartein reduziert.

Diese Synthese des d,l-Oxysparteins, die von dem aus α-Pyridylessigsäureäthylester und Orthoameisensäureester erhältlichen 5-Carbäthoxy-7-(α-pyridyl)-8-oxo-ps-chinolizin-(8) (II) ausgeht und über wenige Zwischenstufen, die Aminosäure XII, bzw. deren Ester III und das 10,17-Dioxospartein (XIII), in sehr guter Ausbeute zum Ziel führt, macht das d,l-Oxyspartein für weitere Versuche zu einer leichter als bisher zugänglichen Verbindung.

Schließlich sei noch die Herstellungsweise der eingangs erwähnten Stammsubstanz XV von II, des 7-(α-Pyridyl)-8-oxo-ps-chinolizins-(8), aus II angeführt. Hiezu wurde die Estergruppe von II verseift und daraus die Aminosäure (XIV) erhalten. Diese weist eine der α-Pyridylessigsäure analoge Konstitution auf. Sie spaltet auch wie die α-Pyridylessigsäure in wäßriger Lösung bei erhöhter Temperatur sofort CO_2 ab und geht in das 7-(α-Pyridyl)-8-oxo-ps-chinolizin-(8) (XV) über. Dies ist eine intensiv



gelbe Substanz, welche wie das 8-Oxo-ps-chinolizin-(8) auch in verdünnten Lösungen eine starke Fluoreszenz aufweist.

Diese Umsetzung gibt neben der Herstellungsweise und der Analyse einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der von *Clemo, Morgan* und *Raper* angenommenen Konstitutionsformel II für das aus α-Pyridylessigsäureester und Orthoameisensäureester erhaltene Kondensationsprodukt.

Experimenteller Teil.

5-Carbäthoxy-7-(α-pyridyl)-8-oxo-ps-chinolizin-(8).

α-Pyridylessigsäuremethyl- und -äthylester: α-Pyridylessigsäureester wurde zuerst von *M. P. Oparina*[8] aus dem Anilid der α-Pyridylessigsäure, das bei der *Beckmann*schen Umlagerung des α-Phenacylpyridinoxims erhalten wurde, hergestellt. Da uns die Originalarbeit nicht zugänglich war und eine genaue Darstellungsvorschrift in der Literatur auch sonst nicht aufgefunden wurde, mußte eine eigene Vorschrift ausgearbeitet werden, die hier angegeben sei.

3 g α-Phenacylpyridinoxim (Schmp. 118°)[9] wurden in 500 ccm abs. Äther gelöst und unter Schütteln allmählich mit 3 g PCl_5 versetzt. Dann wurde noch 3 Stunden maschinell geschüttelt. Es schied sich ein flockiger, schwach gelber Niederschlag aus. Nun wurde unter Kühlung mit Wasser versetzt und mit K_2CO_3 vorsichtig schwach alkalisch gemacht. Zu schnelles Neutralisieren, verbunden mit starker Wärmeentwicklung, führt ebenfalls wie die Verwendung größerer Mengen PCl_5 als oben angegeben, zur Bildung von schmierigen Verunreinigungen und Nebenprodukten. Das Anilid wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther der Lösung entzogen. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieben noch etwas gelbe Kristalle, die durch Umlösen aus Benzol gereinigt wurden. Das reine Anilid der α-Pyridylessigsäure stellte farblose Kristalle vor, die bei 134° schmolzen. Ausbeute an Rohprodukt 90% d. Th.

2,5 g getrocknetes Anilid wurden in 60 ccm abs. Alkohol (Methyl- bzw. Äthylalkohol) gelöst und durch Einleiten von HCl-Gas in üblicher Weise umgeestert. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch 3 Stunden gekocht, dann der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Aus dem zurückbleibenden Chlorhydrat wurde in üblicher Weise der Ester in Freiheit gesetzt. Der Methyl- bzw. Äthylester der α-Pyridylessigsäure gingen als schwach grünlichgelb gefärbte Flüssigkeiten bei 120 bis 130° im Wasserstrahlvakuum über und gaben kristallisierte Pikrate. Der Schmp. des Pikrates des Methylesters lag bei 140 bis 141°, der des Äthylesters bei

[8] Chem. Zbl. **1935** I, 2536 (Chem. pharmaz. Ind. (russ.: Chimiko-pharmazewtitscheskaja Promyschlennost) **1934**, Nr. 4, 12). Siehe auch Chem. Zbl. **1935** II, 3240.

[9] *G. Scheuing* und *L. Winterhalder*, Liebigs Ann. Chem. **473**, 126 (1929).

136 bis 137°. Die Ausbeuten betrugen 80 bis 85% der aus dem Anilid berechneten Menge.

Kondensation des α-Pyridylessigsäureesters mit Orthoameisensäureäthylester: Die Kondensation wurde nach der von *Clemo* und Mitarbeitern gegebenen Vorschrift[1] durchgeführt. 1,6 g α-Pyridylessigsäureäthylester wurden mit 1,5 g Orthoameisensäureäthylester in 2,1 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden (Metallbad) erhitzt. Nach dem Erhitzen wurde aus der dunkelroten Lösung sofort das Essigsäureanhydrid und der gebildete Essigester im Vakuum abdestilliert und der Rückstand einer fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterzogen. Bei 0,1 Torr ging bei 90° (Luftbad) zuerst etwas α-Pyridylessigsäureester über, bei 140° destillierte eine gelbe Flüssigkeit, das Kondensationsprodukt II destillierte erst bei 220 bis 240° Luftbadtemperatur über und erstarrte sofort. Die Lösungen von II zeigten stark grünlichblaue, die verdünnten Lösungen blaue Fluoreszenz. Es kristallisierte aus Petroläther in gelben Prismen, die bei 126° schmolzen. Das Pikrat, aus viel Alkohol umgelöst, schmolz bei 216°.

Die Kondensation mit dem Methylester der Pyridylessigsäure verlief im wesentlichen in gleicher Weise wie die mit dem Äthylester. Der Methylester der Verbindung II zeigte den Schmp. von 170 bis 171°, das Pikrat schmolz bei 242 bis 243°. Ausbeute ist 65%, bezogen auf Pyridylessigsäureester.

Darstellung des 10,17-Dioxosparteins (XIII).

(Verfahren 1: II → III → XII → XIII).

Hydrierung von II und Verseifung von III zur Aminosäure XII: 0,649 g des Kondensationsprodukts wurden in 20 ccm 2%iger Salzsäure mit Pt (aus 0,3 g PtO_2) als Katalysator hydriert. Die zuerst bräunlichgelbe Farbe der Lösung wurde nach einer 3 bis 4 Doppelbindungen entsprechenden Wasserstoffaufnahme farblos. In einigen Stunden wurden bei Zimmertemperatur 370 ccm H_2 aufgenommen, während für 7 Doppelbindungen ein Verbrauch von 369 ccm berechnet werden konnte. Die Hydrierung kam nun vollständig zum Stillstand, auch nach 48stündigem Weiterschütteln war keine Wasserstoffaufnahme mehr festzustellen.

Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die salzsaure Lösung eingedampft und der Ester (III) durch 5stündiges Kochen mit 2n-HCl völlig verseift. Der Eindampfrückstand (Chlorhydrat der Aminosäure XII) erstarrte beim Trocknen im Exsikkator zu einer amorphen, etwas hygroskopischen Masse (0,69 g).

Zur Umwandlung des Chlorhydrats in die freie Aminosäure wurden 0,69 g Chlorhydrat mit frisch gefälltem Ag_2CO_3 am Wasserbad digeriert, dann abfiltriert und in die Lösung H_2S eingeleitet. Nach Abfiltrieren des

geringen Niederschlags wurde die Lösung eingedampft. Es hinterblieben 0,61 g Aminosäure als feste weiße Substanz.

Ringschluß zum Dioxospartein: Die Aminosäure wurde im Vakuum von 0,1 Torr erhitzt. Bei 170° Luftbadtemperatur trat Wasserabspaltung ein und es destillierte langsam ein sehr viskoses, schwach gefärbtes Öl über. Die Destillation war bei 190° beendet. Das gebildete 10,17-Dioxospartein (XIII) wurde zwecks Reinigung nochmals destilliert. Es ging dann im Hochvakuum einheitlich bei 170° (Luftbad) über. Ausbeute: 0,49 g.

$C_{15}H_{22}O_2N_2$ Ber. C 68,67, H 8,45 Gef. C 68,40, H 8,62.

Verfahren 2: II → III → XIII.

Katalytische Hydrierung von II zu III. 0,123 g Kondensationsprodukt wurden in 15 ccm Eisessig mit Pt (aus 0,06 g PtO_2) hydriert. Die H_2-Aufnahme erfolgte anfangs sehr rasch. Bei Zimmertemperatur wurden in 30 Stunden 75,1 ccm Wasserstoff aufgenommen (für 7 Doppelbindungen ber.: 75,45 ccm). Damit kam die Hydrierung völlig zum Stillstand. Die farblose Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert und die Essigsäure am Wasserbad im Wasserstrahlvakuum abgedampft. Zurück blieb ein fast farbloses Öl (III).

Ringschluß zu 10,17-Dioxospartein (XIII). Das Öl (III) wurde 20 Minuten im Metallbad auf 200° unter vermindertem Druck erhitzt. Anschließend im Hochvakuum (0,01 Torr) destilliert, ging bei 170° ein schwach gefärbtes Öl über (XIII). Ausbeute: 0,09 g.

Katalytische Hydrierung des Dioxosparteins zum d,l-Oxyspartein.

Die Hydrierung wurde in 5%iger HCl durchgeführt, da sich das 10,17-Dioxospartein in verdünnter HCl nur schlecht löst. 0,49 g der Verbindung XIII wurden mit Pt (aus 0,25 g PtO_2) in 15 ccm 5%iger HCl bei einer Temperatur von 32° hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte rasch und kam nach Verbrauch von 89 ccm (theor. Verbrauch für die Reduktion einer CO-Gruppe zur CH_2-Gruppe 92 ccm) zum Stillstand. Auch bei längerem Schütteln (durch 48 Stunden) konnte keine weitere Wasserstoffaufnahme erzielt werden.

Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung stark alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand begann sofort zu kristallisieren und wurde durch Hochvakuumdestillation (165° Luftbadtemperatur) und Umlösen aus Petroläther völlig gereinigt. Die Verbindung schmolz dann bei 112° und zeigte sich nach Mischschmp. mit dem aus gleichen Teilen d- und l-Oxyspartein hergestellten Racemat identisch. Die Ausbeute an reinem d,l-Oxyspartein betrug 0,40 g.

7-(α-Pyridyl)-8-oxo-ps-chinolizin-(8) (XV).

16 mg Methylester der Verbindung II wurden mit 2n-HCl 4 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Na_2CO_3 neutralisiert und mit etwas KOH alkalisch gemacht. Hiebei schied sich ein hellgelber flockiger Niederschlag aus, der durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther der wäßrigen Lösung entzogen wurde. Die gelbe Ätherlösung, die stark fluoreszierte, wurde nach Trocknen über Na_2SO_4 eingedampft. Es hinterblieb ein gelbes Öl, das bald zu gelben Kristallen erstarrte. Zwecks weiterer Reinigung wurde im Ölvakuum destilliert. Bei 150 bis 160° (Luftbad) ging ein gelbes Öl über, das sofort kristallisierte. Aus Petroläther umgelöst: Schmp. 111 bis 112°.

$C_{14}H_{10}ON_2$ Ber. C 75,67, H 4,53 Gef. C 75,72, H 4,59.

Über die Sulfitkochung von Phenylpropanderivaten.

II. Mitteilung.

Von

K. Kratzl, H. Däubner und U. Siegens.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes.

(Eingelangt am 26. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Bei der technischen Sulfitkochung des Holzes wird das Lignin durch schwefelige Säure bzw. Kalziumbisulfit gelöst. Der Schwefel tritt hiebei als Sulfogruppe ein. Die bei der Sulfitierung des Lignins auftretenden Reaktionen lassen sich nach dem Verhalten der Ligninsulfosäure auf einige wenige beschränken, wenn man vom leicht abspaltbaren Schwefel, über den nichts Sicheres bekannt ist, absieht. Eine Sulfitierung der aromatischen Kerne scheidet aus, da bei der Oxydation der Ligninsulfosäure mit Alkali und Nitrobenzol die gleiche Menge Vanillin aus dem Lignin im Holzverband, isoliertem Lignin und den Ligninsulfosäuren der Sulfitlauge erhalten wurde. Man muß daher schließen, daß der aromatische Kern des Lignins bzw. des Ligninbausteines beim Sulfitierungsvorgang zumindest zum großen Teil unverändert bleibt und der Eintritt der Sulfogruppe offenbar in die Seitenkette erfolgt.

Ebenso kann man für diesen Teil, also für den stabil gebundenen Schwefel, die Bildung von Oxoniumsalzen, eine Veresterung oder eine Anlagerung an Karbonyle ausschließen. Es bleiben also die Möglichkeiten einer Anlagerung an eine Doppelbindung, des Austausches alkoholischen Hydroxyls gegen die Sulfogruppe und schließlich auch der Aufspaltung von Ätherbrücken übrig. Jede dieser Möglichkeiten wurde in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten überprüft.[1]

---

[1] *K. Freudenberg*, Tannin, Cellulose, Lignin. Springer-Verlag. 1933. — *H. Sankey* und *H. Hibbert*, Canad. J. Res. 5, 722 (1931). — *S. Heden* und *B. Holmberg*, Svensk. kem. Tidskr. 57, 257 (1935); 58, 207 (1936). — *H. Richtzenhain*, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 2152 (1939). — *P. Klason*, Tekn.

In der I. Mitteilung[2] haben wir die Reaktionsweise alkoholischer Hydroxyle und reaktionsfähiger Doppelbindungen an Phenylpropanderivaten unter genau genormten, den technischen Sulfitkochungsbedingungen angepaßten Reaktionsverhältnissen beschrieben. In der folgenden Arbeit werden diese Versuche fortgesetzt, wobei hauptsächlich die als Ligninbausteine möglichen Phenylpropankörper mit endständigem Hydroxyl und die daraus resultierenden Sulfonsäuren näher untersucht werden.

Bei der Diskussion der im weiteren zu beschreibenden neuen Versuche erscheint es notwendig, die in der ersten Mitteilung gewonnenen Erfahrungen, die neuaufgefundenen Tatsachen und die Resultate der Arbeiten *B. Holmbergs*[3] gemeinsam zu überblicken.

In der am Schluß aufgezeigten Tabelle (Tab. I) sind die Resultate der Sulfitierung an 24 verschiedenen Substanzen beschrieben.

Bei Phenylpropanderivaten mit alkoholischem Hydroxyl in α-Stellung zum Kern *kann* Austausch gegen den Sulfitrest erfolgen. Wenn wir die im Versuchsteil beschriebene Sulfitkochung von Methanol (a), Benzylalkohol (b), Benzhydrol (d) und Triphenylkarbinol (e)[4] betrachten, so wäre, wenn eine bloße Auflockerung durch die Nachbarstellung des Phenylkerns angenommen wird, ein systematisches Ansteigen der Ausbeute an entsprechender Sulfonsäure zu erwarten. Dies ist aber nicht der Fall, denn in Übereinstimmung mit *B. Holmberg* gibt nur Benzhydrol die entsprechende Sulfonsäure, während z. B. Triphenylkarbinol bei unseren, sowie bei *Holmbergs* Reaktionsbedingungen, praktisch keine Triphenylmethansulfonsäure gibt. Nach *Bayer* und *Villinger*[5] gibt Triphenylkarbinol nach wochenlangem Stehen mit Sulfit etwas Triphenylmethansulfonsäure. Diese wurde zu Vergleichszwecken aus dem Chlorid fast quantitativ gewonnen. Ihr Benzylthiuroniumsalz schmilzt bei 215°. *Holmberg* führt das Ausbleiben der Reaktion beim Triphenylkarbinol auf dessen vollkommene Unlöslichkeit in Wasser zurück. Da in der Triphenylmethansulfonsäure die Sulfogruppe an einem tertiären C-Atom steht, ist sie, wie *Bayer* und *Villinger* zeigten, labiler und könnte durch die Sulfitkochungsbedingungen wieder abgespalten werden.

Phenylbenzylalkohol läßt sich überraschenderweise nicht sulfitieren (i).

Tidskr. Avd. Kemi. **23**, 53 (1893). — *E. Hägglund*, Cellulosechemie **6**, 29 (1925). — *K. Freudenberg*, *M. Meister* und *E. Flickinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 500 (1937).

[2] *K. Kratzl* und *H. Däubner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 516 (1944).

[3] *S. Heden* und *B. Holmberg*, Svensk. kem. Tidskr. **57**, 257 (1935); **58**, 207 (1936).

[4] Die alphabetische Bezeichnung bezieht sich auf die laufende Versuchsbezeichnung in Tabelle 1, Rubrik 1.

[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3016 (1902).

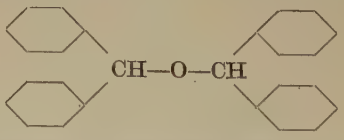
Befindet sich jedoch eine Ketogruppe neben dem Hydroxyl, so bleibt die Sulfitierung im allgemeinen (j, k, l) aus. Zu diesen Ketolen gehört der einzige Phenylpropanalkohol, welcher direkt aus dem Holz isoliert wurde. Im ersten Teil wurde auf das Ausbleiben der Sulfitierung beim α-Oxypropioguajacon hingewiesen, eine bemerkenswerte Tatsache, die am Ende dieser Ausführungen nochmals eingehendere Erwähnung finden wird. Das Ausbleiben der Sulfitierung dieser Ketole könnte eventuell durch Chelatbindung erklärt werden.

Steht die Hydroxylgruppe um ein Kohlenstoffatom weiter, also *endständig*, so ergeben sich sehr auffällige Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit.

Hydrozimtalkohol (n) ließ sich nicht in die γ-Phenylpropansulfosäure überführen. Auch Zimtalkohol (m) ist schwer sulfitierbar, obwohl hier auch eine Anlagerung an die Doppelbindung eintreten kann. Andere Alkohole mit endständigem Hydroxyl (a, b, h) waren ebenfalls nicht sulfitierbar.

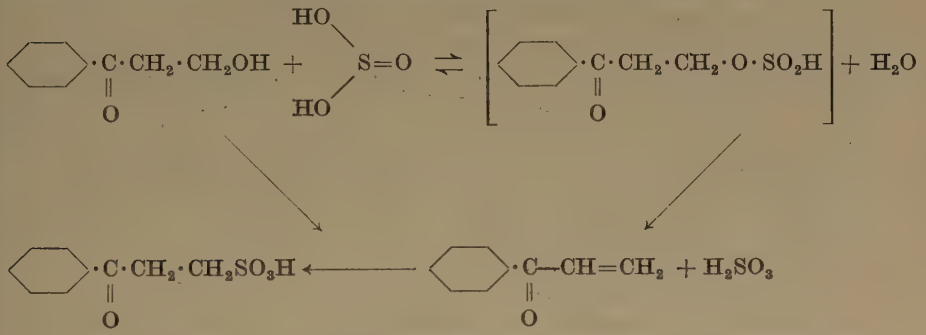
Befindet sich jedoch eine Karbonylgruppe in α-Stellung zum Kern, so tritt bei diesen Propanolen sehr rasch und fast quantitativ Sulfitierung ein. Die Ausbeuten an Sulfonsäuren bei der Sulfitierung des β-Oxypropiophenons und β-Oxypropioveratrons (o, p) übertreffen alle bisher untersuchten Hydroxylverbindungen. Worin war nun das Verhalten gerade dieser Kombination $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ von funktionellen Gruppen begründet?

Die Endständigkeit allein übt keinen Einfluß aus. Es war somit die Ketogruppe in α-Stellung zum Kern, die die hohe Reaktionsfähigkeit bedingt. Eine Erklärung des reaktiven Verhaltens bietet die leichte Überführbarkeit dieser — und nur dieser — Ketole in —CO—CH = CH— *konjugierte Systeme*. Die Ausbeuten an Sulfonsäuren bei solchen sind ausgezeichnet (t, u, v, x, y). Die Ausbildung dieser Systeme geht durch intramolekulare Wasserabspaltung vor sich. Die bei der Sulfitkochung auftretende Anhydrisierung hatte schon *B. Holmberg* an Benzhydrol bzw. β-Phenyläthylalkohol beobachtet. Auch wir erhielten bei der Sulfitierung des Benzhydrols neben der Sulfonsäure Dibenzhydriläther.



Hier ist eine intramolekulare Wasserabspaltung ausgeschlossen, es treten zwei Moleküle zusammen. Auch bei der Sulfitierung des Phenyläthylkarbinols (g) entstehen Doppelbindungen. Es bildet sich ein konjugiertes C—C-System mit einem Phenylkern als Konjugationspartner, somit eine gegen Sulfit weitgehend stabilere Konfiguration, wie die schlechte Sul-

fitierbarkeit des Styrols (z), Zimtalkohols,[6] Isoeugenols (r), seines Methyläthers und des Anethols (qu) zeigte. Die Wasserabspaltung erfolgt wahrscheinlich über eine primäre Veresterung, die unter dem katalytischen Einfluß der schwefeligen Säure analog der Darstellung des Äthylens aus Alkohol und Schwefelsäure vor sich gehen kann. Bei Vorhandensein eines Karbonyls als Konjugationspartner tritt rasche Anlagerung ein. Die Reaktion verläuft also höchstwahrscheinlich folgendermaßen:



Ist die Ausbildung eines energieärmeren Systems nicht möglich, so kann an die Esterstufe ein weiteres Molekül Alkohol herantreten, es tritt Verätherung ein (z. B. b, f). Bilden sich wie aufgezeigt, *Phenylvinylketone* als Zwischenprodukte, so kann die spontane Wasserabspaltung schneller vor sich gehen als die Veresterung. Besonders das unsubstituierte β-Oxypropiophenon spaltet leicht bei der Destillation Wasser ab. Das entsprechende Dimethoxyderivat läßt sich im Hochvakuum ohne weiteres destillieren, ist also durch Substitutionswirkung stabiler geworden. Ketole dieser Art sind, wie *H. Hibbert*[7] zeigte, sehr interessante Verbindungen. Sie können mit Äthanol-Salzsäure verätherт werden. Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich gleichfalls über das Aryl-vinylketon. Auf Grund des Vorkommens von endständigen Propanolen bei der Hochdruckhydrierung vermutet *H. Hibbert*, daß Ligninbausteine mit endständigem Hydroxyl möglich sind. Er baut auch solche in das Schema seiner Atmungshypothese ein. Da diese bei Äthanolysebedingungen nicht aufgefunden wurden, glaubt er, daß sie im Lignin in verätherter Form vorliegen.

Auch die aus diesen Ketolen erhältlichen Sulfonsäuren selbst, die Propiophenon-β-Sulfonsäure und die Propioveratron-β-Sulfonsäure, sind recht reaktionsfähige Verbindungen. Wir haben, wie die Tab. II im

[6] Styrol und Zimtalkohol lassen sich nur bei der katalytischen Anwesenheit von Peroxyden sulfitieren. [*M. S. Kharasch, E. M. May, R. Mayo*, J. org. chemistry III, 175 (1939)].

[7] *K. W. West, W. L. Hawkins* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3035 (1941).

praktischen Teil zeigt, die Umsetzung verschiedener *Modellsulfonsäuren mit Natriumcyanid* untersucht. Solche Modellsulfonsäuren wurden in den letzten Jahren von *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*[8] in großer Zahl hergestellt. Es hat sich gezeigt, daß Nitrile von solchen, auch mehrfach substituierten Phenylpropankörpern, im Hochvakuum unzersetzt destillierbar sind. Da bei dem verschiedenartigen Gemisch der Ligninsulfonsäuren auch niedermolekulare Anteile vorhanden sind, sahen wir darin eine Möglichkeit, durch Umsetzung der Ligninsulfonsäuren, insbesondere der methylierten, flüchtige Nitrile zu erhalten. Wie die kurze Übersicht zeigt, ließen sich durch Erhitzen der Modellsulfonsäuren mit NaCN und rasches Abdestillieren der Reaktionsprodukte im Hochvakuum nur die Phenylpropansulfonsäuren der oben beschriebenen Art in die entsprechenden Nitrile überführen. Diese wurden zu Vergleichszwecken hergestellt, um sie auf ihre Flüchtigkeit im Hochvakuum zu prüfen und sie, soweit sie unbekannt waren, zur Identifizierung für die aus den Sulfonsäuren erhältlichen Nitrile verwenden zu können.

Bei freier phenolischer Hydroxylgruppe ist kein destillierbares Produkt zu erwarten, da es als Phenolat vorliegen muß. Bei der Ligninsulfonsäure selbst war daher nur sehr wenig flüchtiges Öl wahrzunehmen. Versuche an methylierten Ligninsulfonsäuren sind in Arbeit.

Das *konjugierte System* C = C — C = O, welches, wie gezeigt, für die besonders leichte Sulfitierbarkeit der Modellsubstanzen verantwortlich ist, kann, wenn es überhaupt der entscheidende Grund für die rasche Sulfitierbarkeit des Lignins ist, *nicht frei* im Lignin vorkommen.

Sowohl die Doppelbindung als auch die Karbonylgruppe sind nicht „typisch" für Lignin, d. h., sie wurden nicht immer und nicht in stöchiometrischen Verhältnissen zu anderen Gruppen gefunden.[9] Das Vorkommen des Karbonyls scheint nach den neuesten Arbeiten von *K. Heß* und *E. Heumann*[10] durchaus wahrscheinlich. Wenn wir, wie *A. v. Wacek* schon mehrfach vorgeschlagen hat, annehmen, daß die Karbonylgruppe nicht als solche, sondern irgendwie, sei es als Acetal, Äthylenoxyd oder Glykol „maskiert" vorliegt, so hätten wir eine Erklärung für manche widersprechende Anschauung.

Auch das Vorkommen einer Doppelbindung ist noch nicht eindeutig festgelegt. Bei der Sulfitierung des Lignins treten mehr Sulfogruppen ein, als Doppelbindungen vorhanden sind. *K. Freudenberg* nimmt an, daß zuerst Doppelbindungen entstehen müssen, wobei Wasserabspaltung

---

[8] *A. v. Wacek, K. Kratzl* und *A. v. Bézard*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1348 (1942). — *K. Kratzl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 895 (1943). — *A. v. Wacek*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 85 (1944). — *K. Kratzl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 717 (1944). — *K. Kratzl* und *H. Däubner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 516 (1944).

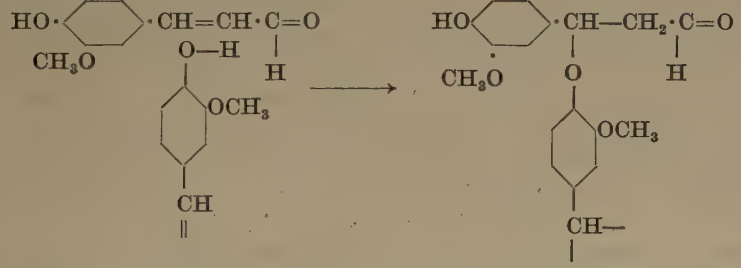
[9] *K. Freudenberg*, Tannin, Cellulose, Lignin, S. 127. Spinger-Verlag. 1933.

[10] Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1802 (1942).

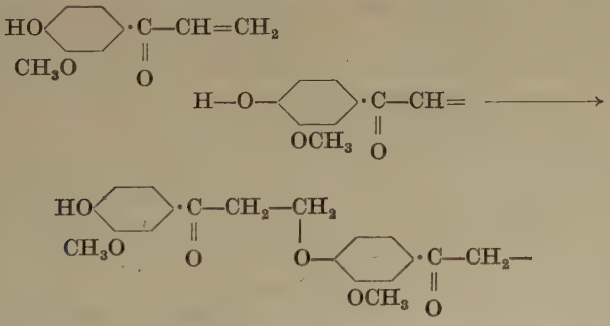
aus der Seitenkette eintritt, die möglicherweise über die Ester der schwefeligen Säure verläuft. Diese Annahme stimmt mit den in dieser Arbeit durchgeführten Modellversuchen durchaus überein. Das konjugierte System müßte aus diesen Gründen im Naturstoff „maskiert" vorkommen.

Hierbei können zwei verschiedene Möglichkeiten angenommen werden. Im ersten Fall, wenn wir der Ansicht sind, daß Lignin ein selbständiger, von den Sacchariden weitgehend getrennter Körper ist, kann man sich diese Maskierung durch eine Kondensation von Ligninbausteinen vorstellen.

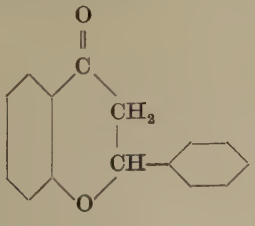
Diese könnte im Sinne *K. Freudenbergs* bzw. *P. Klasons* eventuell folgendermaßen formuliert werden:



Wenn wir nicht den Koniferyl- bzw. Zimtaldehydtypus, sondern nach den Vermutungen *H. Hibberts* den oben diskutierten Aryl-vinylketontypus betrachten, ergeben sich folgende Formelbilder:



Schließlich käme auch die Bildung von Ringäthern, wie sie in den Flavanonen vorliegen, in Betracht.



Hier wären beide Gruppen maskiert. Für diese Körper hat *H. Richtzenhain*[11] den Beweis erbracht, daß sie durch Sulfit aufspaltbar sind. Auch bei unseren Sulfitierungsbedingungen trat Aufspaltung ein. Allerdings fehlt einer solchen Bindungsart das in Lignin vorherrschende kontinuierliche Verknüpfungsprinzip.

Solche Formelbilder sind ganz allgemein nicht als klassische Strukturformeln anzusehen, sondern nur Hinweise auf Bindungsmöglichkeiten.

Die genauen Leitfähigkeitsmessungen, die *H. Sankey* und *H. Hibbert*[12] durchführten, zeigten, daß man als erste Stufe der Sulfitierung des Lignins eine labile Bindung des Sulfits, als weiteres Stadium die Anlagerung an eine Doppelbindung annehmen muß. Die Autoren schließen deshalb auf die Existenz eines Brückensauerstoffes und einer Äthylenbindung. Die aufgezeigten Maskierungsmöglichkeiten stehen in keinem Widerspruch zu den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen.

Durch die Aufhebung der als Maskierung wirkenden Ätherbrücken läßt sich das Auftreten der bei der Sulfitierung des Lignins neugebildeten, phenolischen Hydroxylgruppe verstehen, die *K. Freudenberg* und *F. Sohns*[13] in den Ligninsulfonsäuren nachgewiesen haben. Für deren Bildung wurde in der Sulfitspaltung der *Erdtmann*schen Säure[14] ein Modellbeispiel gegeben. Auch *H. Richtzenhain*[9] konnte an ähnlich gebauten Modellsubstanzen die Aufspaltung von solchen Ätherbrücken durch Sulfit nachweisen. Die von *H. Hibbert*[15] aufgefundene Spaltung methylierter Ligninsulfonsäure zu Veratrumaldehyd beweist, daß diese neuen phenolischen Gruppen paraständig zur Seitenkette sind.

Wenn wir aber eine enge hauptvalenzartige Bindung des Lignins mit dem Saccharidanteil des Holzes annehmen, so könnte das konjugierte System durch den Zuckeranteil maskiert sein.

Diese Auslegung kann auch eher eine Erklärung für die Tatsache bieten, daß sich isoliertes Lignin fast überhaupt nicht mehr sulfitieren läßt. Die Zuckeranteile bzw. der Verband Polysaccharid-Lignin übt auf das äußerst reaktionsfähige Lignin, wie es in der Pflanze vorkommt, eine Schutzwirkung aus. In dem Moment der Lösung dieses Verbandes ist das reaktionsfähige System (konjugiert?) frei und kondensiert sich, meist unter Beteiligung des „Lösungsmittels" zum Sekundärlignin. Gerade das Sulfit löst sozusagen diese Schutzwirkung, die, wie im ersten Fall besprochen, auch durch eine niedrige Selbstkondensation bewirkt sein kann, ab, indem es sich an die zur Kondensation bevorzugten Stellen

---

[11] Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 2152 (1939).
[12] Canad. J. Res. **5**, 722 (1931).
[13] Liebigs Ann. Chem. **518**, 73 (1935).
[14] *K. Freudenberg, M. Meister* und *E. Flickinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 506 (1937).
[15] *G. H. Tomlinson* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 348 (1936).

anlagert. Deshalb ist auch der Sulfitierungsvorgang des Lignins eine streng spezifische Reaktion dieses Stoffes.

Von allen bisher untersuchten Ligninpräparaten, sowie isoliertem Lignin und Holz selbst, gibt nur die Ligninsulfonsäure bei bloßer Hydrolyse mit Alkali Vanillin[16]. Es kommt ihr somit eine spezifische Reaktionsfähigkeit zu, die, wie an zahlreichen Modellsubstanzen gezeigt wird, ebenfalls auf das Vorhandensein, bzw. die intermediäre Bildung eines C = C — — C = O konjugierten Systems hindeutet.

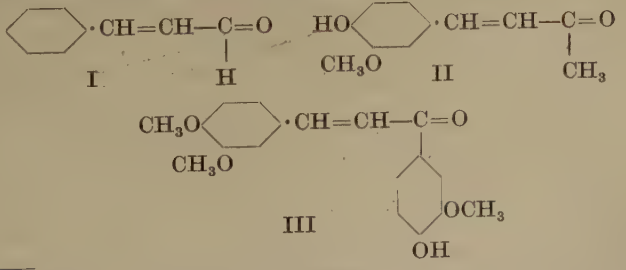
Bei der Einwirkung der schwefeligen Säure würde somit die Maskierung aufgehoben werden, wobei die treibende Kraft das tiefe Energieniveau[17] dieser konjugierten Systeme sein kann.

Durch Anlagerung bilden sich, wie im ersten Teil gezeigt, immer Sulfonsäuren, bei welchen die Sulfogruppe entfernt vom Karbonyl in α-Stellung zum Phenylkern steht.

Als Modellsubstanzen für die Ligninsulfonsäure kommen von den bisher untersuchten Gruppierungen somit hauptsächlich solche in Frage, welche die Sulfogruppe in α-Stellung zum Kern oder endständig besitzen. Bei den ersteren ist eine Karbonylgruppe nicht notwendig, da, wie gezeigt, auch alkoholisches Hydroxyl in α-Stellung zum Kern allein zum Austausch gegen Sulfit befähigt ist. Bei den letzteren ist aus genetischen Gründen eine Karbonylgruppe in α-Stellung zum Phenyl anzunehmen.

Die konjugierten Systeme addieren in 1,4- oder 1,2-Stellung. Für Substanzen, die eine freie Aldehydgruppe besitzen (Zimtaldehyd I) ist zuerst die Bildung der Bisulfitverbindungen anzunehmen. Die Sulfitaddition an Doppelbindungen ist somit eine 1,2-Addition. Wie wir beim Strukturbeweis der gebildeten Sulfonsäure zeigen konnten, tritt auch hier die Sulfogruppe in α-Stellung zum Phenylkern ein.

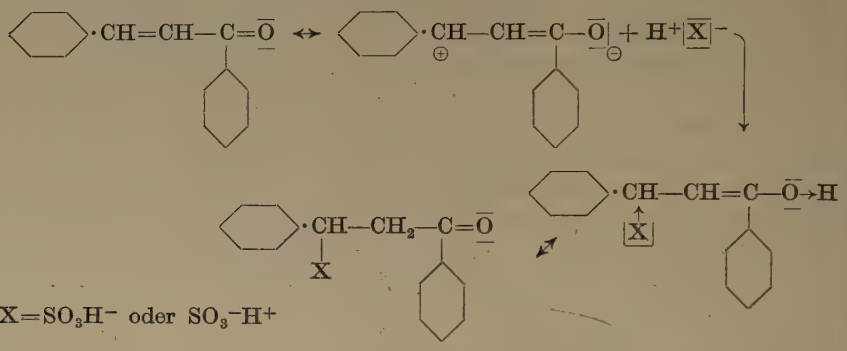
Bei Substanzen mit einer Ketogruppe, z. B. Vanillalaceton (II), bildet sich gleichfalls die Bisulfitverbindung und die Sulfosäure. Ist die Ketogruppe durch Phenyl flankiert (Chalkone III), so kann sich für gewöhnlich keine stabile Bisulfitverbindung bilden.



[16] *K. Kratzl* und *I. Khautz*, unveröffentlicht.

[17] *M. S. Kharasch, E. M. May, R. Mayo*, J. org. chemistry III, 175 (1939). — *G. B. Kistiakowsky, M. A. Dolliver, T. L. Gresham* und *W. E. Vaughan*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 833 (1937). — *G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff,*

Auch hier tritt die Sulfogruppe in α-Stellung zum Phenylkern ein.[18] Es handelt sich somit um eine 1,4-Addition, die der allgemeinen H^+X^--Anlagerung an solche konjugierte Systeme gehorcht.[19]



Wir sind uns bewußt, daß wir die Erfahrungen an einfachen Phenylpropankörpern nicht ohne weiteres auf das Polymere beziehen können. Es lassen sich aber doch gewisse Bindungstypen herausarbeiten, die wahrscheinlicher als andere sind. Für den Sulfitierungsvorgang an einfachen Substanzen kann man, wie gezeigt, bestimmte Gesetzmäßigkeiten feststellen, die bei der Strukturforschung der Ligninsulfosäure selbst berücksichtigt werden müssen. Wenn wir bedenken, daß die Sulfitierung des Lignins bei 70° C[20], in kolloidaler Suspension sogar bei Zimmertemperatur[21], beobachtet wurde, dann muß im Lignin ein gegen Sulfit äußerst reaktionsfähiges System beteiligt sein. Auf Grund des Vorhergesagten können wir vermuten, daß es sich um ein maskiertes, konjugiertes System C = C — C = O handeln dürfte. Allerdings müssen hierbei noch quantitative Messungen der Sulfitierungsgeschwindigkeiten bzw. die Stabilität der entstehenden Sulfoverbindungen überprüft werden. Weiters wäre der Einfluß einer freien p-ständigen Phenolgruppe auf die Reaktionsfähigkeit der konjugierten Doppelbindung in der Seitenkette zu prüfen.

Bemerkenswert erscheint, daß der erste Forscher, der überhaupt an eine definierte chemische Struktur des Lignins dachte, *P. Klason*,[22]

E. A. Smith und *W. E. Vaughan*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 146 (1936). — *W. A. Roth*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **16**, 655 (1910); **17**, 791 (1911).

[18] *K. Kratzl* und *H. Däubner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 516 (1944).

[19] *E. Müller*, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 156 und 158. Springer-Verlag. 1940.

[20] *W. Lautsch*, Cellulosechemie **22**, 28 (1944).

[21] *F. E. Brauns*, Paper Trade Journ. 1940, 33.

[22] *P. Klason*, Tekn. Tidskr. Avd. Kemi. **23**, 53 (1893). — *P. Klason*, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 706, 1862, 1864 (1920).

unter anderen auch den Koniferylaldehyd als Ligninbaustein annahm. Er war auch der erste, der sich über den Sulfitierungsvorgang bei solchen Körpern ein Bild machte[23]. Obwohl er den Eintritt der Sulfogruppe irrtümlicherweise in β-Stellung zum Kern annahm, können wir seine Resultate durch diese Arbeiten vollauf bestätigen.

Auch *E. Hägglund*[24] konnte durch Untersuchungen der β-Naphthylaminfällungen von ähnlich gebauten Modellsulfosäuren und Ligninsulfonsäuren das Vorkommen eines Akroleinkomplexes wahrscheinlich machen. Wenn auch der Ligninbaustein mit den Körpern der Koniferylklasse nicht identisch zu sein scheint, so deuten doch alle Ergebnisse darauf hin, daß er diesen sehr ähnlich ist und mit aller Wahrscheinlichkeit das $C_6 — C_3$-Gerüst enthält.

Aus dem Holz wurde von *H. Hibbert*[25] durch Äthanolyse als einziger bisher isolierter Phenylpropankörper mit einer alkoholischen Hydroxylgruppe das α-Oxypropioguajacon erhalten. Wie gezeigt, läßt sich dieses Ketol nicht zu stabilen Sulfosäuren sulfitieren. Solche Seitenkettenketole sind außerordentlich leicht zu Umlagerungen befähigt.[26] Man könnte sich vorstellen, daß eine vorgebildete Gruppierung (konjugiertes System) die in einer maskierten Form im Lignin vorhanden, unter den Äthanolysebedingungen in den *Hibbert*schen Baustein übergeht, bei der Sulfitierung jedoch Sulfosäuren der vermuteten Art ergibt.

Experimenteller Teil.[27]

Erläuterungen zur Tabelle I.

In Rubrik 4 bedeutet „techn." die von uns gewählte Versuchsbedingung (je 5 g der reinen Substanz wurden mit 3,5 g Natriumbisulfit und 100 ccm einer frisch bereiteten 4%igen schwefeligen Säure 19 Stunden bei 135° im Einschlußrohr geschüttelt). Über die Aufarbeitung siehe erste Mitteilung. Die in Rubrik 5 angegebenen Sulfosäuren wurden fast durchweg synthetisch hergestellt.

Die Angabe der Ausbeute in Rubrik 6 stellt meist den Mittelwert von zwei Versuchen dar. Die angegebenen Prozente sind nur ein rohes Maß, da die quantitative Isolierung, wie beschrieben, recht schwierig ist.

In Rubrik 7 bedeutet die römische Ziffer, daß dieser Versuch in der I. oder II. Mitteilung näher erörtert wird.

---

[23] *P. Klason*, Archiv. för Kemi Min. och. geol. **3**, 1720 (1908); Chem. Zbl. **1908 II**, 1302; Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 706, 1862, 1864 (1920).

[24] Cellulosechemie **6**, 29 (1925). — Holzchemie, 2. Aufl., S. 156. Leipzig: Akademische Verlags-Gesellschaft. 1939.

[25] *A. B. Cramer, M. J. Hunter* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 509 (1936). — *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 725 (1936).

[26] *E. P. Kohler*, J. Amer. chem. Soc. **41**, 417 (1908). — *W. Schlenk*, II, S. 436. Wien: Deuticke. 1939. — *A. v. Wacek* und *I. Horak*, Mh. Chem. **77**, 18 (1947).

[27] Nähere experimentelle Angaben siehe Dissertation *H. Däubner*. Wien. 1946.

Das β-Oxypropiophenon wurde von *R. D. Venus Danilowa* und *S. H. Danilowa*[28] durch Hydratation von Phenylpropinol in geringer Menge neben Phenylvinylketon und anderen Produkten erhalten. Wir stellten es aus 20 g β-Brompropiophenon,[29] 12 g Silberoxyd und 2,1 l Wasser, durch 20stündiges Kochen unter Rühren bei Siedetemperatur dar.

Es ist ein wasserklares Öl, das bei der Vakuumdestillation leicht polymerisiert, wobei das Destillat bald zu einer glasigen Masse erstarrt. Zur Umsetzung wurde das Rohprodukt, das aus der wäßrigen Lösung durch Extraktion mit Äther gewonnen wurde, verwendet. Es enthielt noch Spuren der Ausgangssubstanz. Das erhaltene Benzylthiuroniumsalz schmilzt bei 139° und zeigt mit dem synthetisch hergestellten[30] keine Depression. Aus 3,4 g Öl wurden 2,2 g Benzylthiuroniumsalz, das sind 27% d. Th., erhalten.

Das Acetat des β-Oxypropiophenons, welches aus Petroläther umkristallisiert, weiße Blättchen darstellt, schmilzt bei 54°. Es wurde aus 5 g β-Brompropiophenon, 12 g wasserfreiem Natriumacetat und 28 ccm Eisessig durch 20stündiges Erhitzen am Wasserbad und Ausgießen in Wasser erhalten. *C. M. v. Marle* und *B. Tollens*[31] erhielten es durch Acetylierung des Trimethylol-bis-aceto-phenons.

Das β-Oxypropioveratron wurde in der von *H. Hibbert*[32] beschriebenen Weise dargestellt. Es läßt sich im Hochvakuum destillieren. Aus dem Reaktionsgemisch der Sulfitierung wurde ein Benzylthiuroniumsalz erhalten, das bei 148° schmolz und mit dem synthetisch hergestellten Propioveratron-β-sulfonsauren Natrium[27] keine Depression ergab. Ausbeute 83% d. Th.

γ-Phenylpropansulfosäure.

Aus 1-Phenyl-3-brom-propan[33] nach üblicher Kochung mit molarer Menge konz. Natriumsulfitlösung. Das Benzylthiuroniumsalz wurde aus verd. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 132°.

$C_{17}H_{22}O_3N_2S_2$ Ber. C 55,74, H 6,01 Gef. C 55,39, 55,44, H 6,27, 6,30.

Das Benzylthiuroniumsalz wurde in der üblichen Weise zersetzt. Das Natriumsalz der Sulfosäure läßt sich aus abs. Alkohol umkristallisieren. Es stellt große weiße Nadeln dar. Ausbeute 84% d. Th.

Analyse: Subst.: 0,1074 g.

Ausw. Na_2SO_4: 0,0325 g.

$C_9H_{11}O_3SNa \cdot H_2O$ Ber. 9,6 Na Gef. 9,9.

Erläuterungen zur Tabelle II.

Die Umsetzung der Natriumsalze der synthetisch hergestellten Sulfosäuren erfolgte auf folgende Weise:

3 g des Salzes wurden in wenig Wasser gelöst und mit 3 g Natriumcyanid versetzt. Nach Eindampfen am Wasserbad (umrühren) wurde im Exsiccator getrocknet und die groben Stücke in einen kleinen Destillierkolben ein-

[28] Chem. Zbl. **1933 II**, 47.

[29] *F. F. Blick* und *E. S. Blake*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 235 (1930).

[30] *K. Kratzl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 895 (1943).

[31] Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1351 (1903).

[32] *K. W. West*, *W. L. Hawkins* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3035 (1941).

[33] *H. Rupe* und *J. Buergin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 173 (1910).

gefüllt. Dieser wurde an ein gutes Hochvakuum angeschlossen und vorsichtig mit einem kleinen Metallbad unter genauer Temperaturkontrolle erhitzt. Die gewonnenen Nitrile wurden, da sie kristallin waren, mit den synthetisch hergestellten identifiziert. Diese Versuchsbedingung hat sich nach zahlreichen Vorversuchen als die beste erwiesen, da z. B. bei der Benzylsulfosäure die Ausbeute an Benzylnitril bzw. Phenylessigsäure von 25 auf 75% gesteigert werden konnte.

Versuch Nr. 1: Phenylpropan-α-Sulfosäure ergab nur Spuren eines destillierbaren Öls.

Versuch Nr. 2: Propiophenon-α-Sulfosäure ergab bis 280° keine Reaktion. Von 380 bis 400° destillieren größere Mengen einer dunklen, leicht viskosen Flüssigkeit (1,0 g). Diese enthielt kaum N und gab mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol ein Semicarbazon, welches aus Alkohol umkristallisiert, bei 177° schmolz und mit dem Semicarbazon des Propiophenons keine Depression ergab. Es war somit unter Verseifung des Nitrils und Decarboxylierung der α-Benzoylpropionäure 60% Propiophenon gebildet worden.

Versuch Nr. 3: Ergab etwas destillierbares Öl, welches mit Wasserdampf flüchtig war.

Versuch 4 und 5: Verliefen negativ. Das Propioveratron-α-Nitril wurde wie folgt hergestellt: 15 g α-Brompropioveratron wurden in 45 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 6 ccm Wasser und 3,6 g NaCN versetzt. Zur Lösung des Cyanids wurde noch etwas Wasser hinzugefügt. Nach 3 Stunden Kochen und längerem Stehen kristallisiert es teilweise. Die Kristalle schmelzen aus Alkohol umkristallisiert bei 166 bis 167°. Die Mutterlauge wurde in $CHCl_3$ aufgenommen. Aus ihr können nach Trocknen mit Drierite weitere Kristalle gewonnen werden. Im Hochvakuum ist das Nitril bei 160 bis 170° destillierbar.

$C_{12}H_{13}O_3N$ Ber. C 75,72, H 5,98, N 6,39.
Gef. C 65,61, 65,62, H 6,01, 6,13, N 6,62, 6,47.

Versuch Nr. 6: Die β-Propiophenonsulfosäure ergab schon bei 200° ein destillierbares Öl, welches sofort kristallisiert. Es schmilzt aus Alkohol umkristallisiert bei 76° und zeigt mit dem synthetisch hergestellten[34] keine Depression. Ausbeute 31% d. Th. Bei der Synthese wird das β-Chlorpropiophenon verwendet. Die Reaktion verläuft in gleicher Weise mit dem von uns verwendeten Bromderivat. Ausbeute 75% d. Th. Die direkte Umsetzung des β-Brompropiophenons mit NaCN führt nicht zum Nitril, sondern zu im Vakuum zwischen 80 bis 127° fraktionierbaren, N-freien Ölen. Das Nitril ist im Hochvakuum bei 80 bis 90° destillierbar.

Versuch Nr. 7: Das Propioveratron-β-Nitril wurde in einer Ausbeute von 27% erhalten. Das übergehende Öl kristallisiert beim Anreiben mit Alkohol und schmilzt nach Umkristallisieren aus diesem bei 119°.

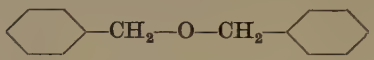
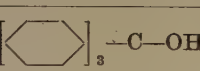
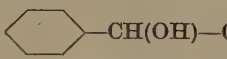
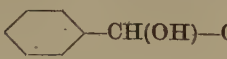
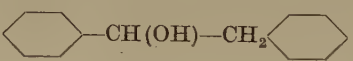
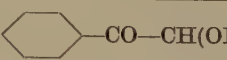
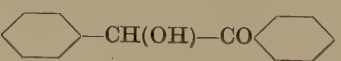
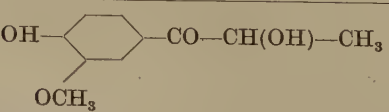
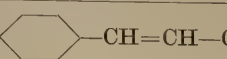
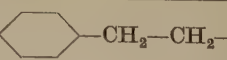
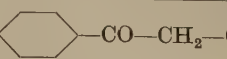
$C_{12}H_{13}O_3N$ Ber. N 6,40 Gef. N 6,62.

Zusammenfassung.

Die Resultate von Sulfitkochungen an verschiedenen Phenylpropanderivaten, die als Modelle der Ligninbausteine gedacht sind, werden an

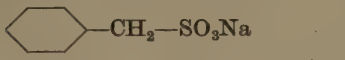
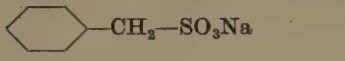
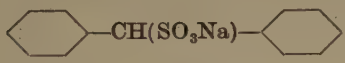
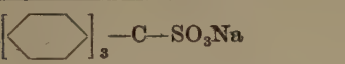
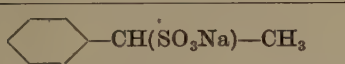
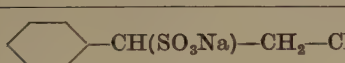
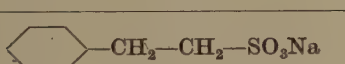
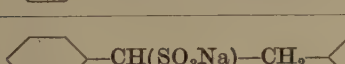
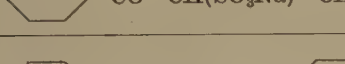
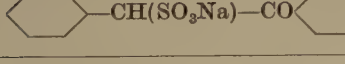
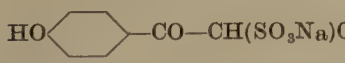
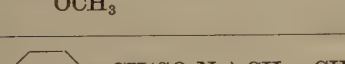
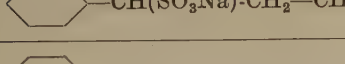
[34] *F. C. Allen, M. R. Gilbert* und *D. M. Young*, J. org. chemistry 1938 II, 231.

Tabelle

1	2	3	4
Nr.	Name	Formel	Versuchsbedingung
a	Methylalkohol	CH_3OH	techn.
b	Benzylalkohol		techn.
c	Dibenzyläther		techn.
d[1]	Benzhydrol		techn.
e	Triphenylkarbinol		techn.
f[2]	α-Phenyl-äthyl-alkohol		techn. 8. St.
g	Phenyl-äthyl-karbinol		techn.
h[3]	β-Phenyl-äthyl-alkohol		techn. 8. St.
i	Phenyl-benzyl-karbinol		Kochen mit konz. $NaHSO_3$
j	Benzoyl-methyl-karbinol		techn.
k	Benzoin (Phenyl-benzoyl-karbinol)		techn.
l	α-Oxy-propioguajacon		techn.
m[4]	Zimtalkohol		techn.
n	Hydro-zimtalkohol		techn.
o[5]	β-Oxy-propiophenon		techn.

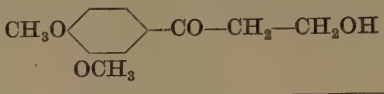
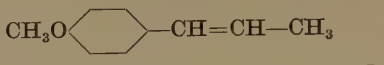
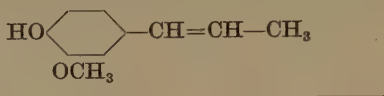
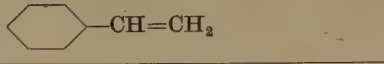
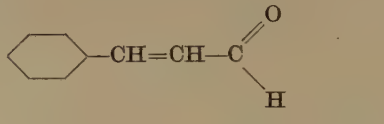
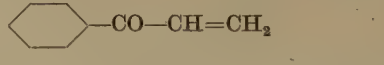
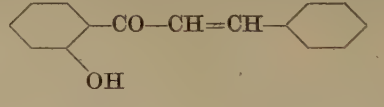
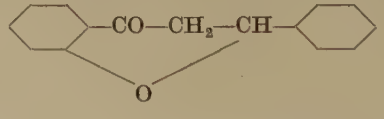
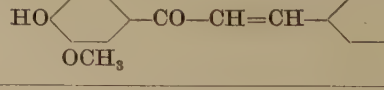
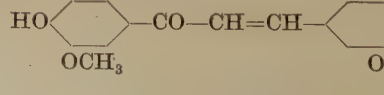
[1] 7,5% Äther. [2] Nach *B. Holmberg* ~ 10% Äther. [3] Nach *B. Holmberg*.
[5] Ausgangsprodukt unrein.

I.

5	6	7
Formel der zu erw. Sulfonsäure	Ausbeute	In der I. oder II. Mitteilung
CH_3SO_3Na	0	II.
	0	II.
	0	II.
	41,3%	II.
	0	II.
		
	25%	I.
	0	
	0	I.
	0	I.
	0	I.
	0	I.
	wenig	II.
	0	II.
	27%	II.

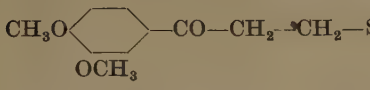
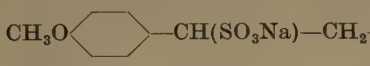
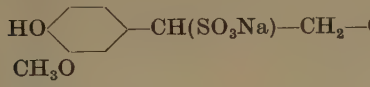
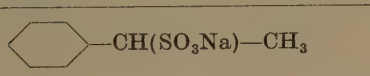
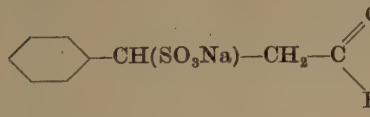
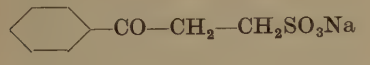
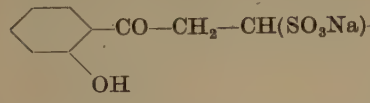
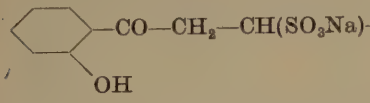
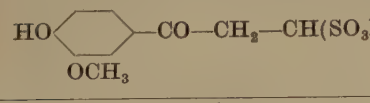
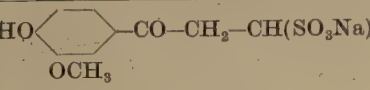
[4] Etwas Benzylthiuroniumsalz. Konstitution ungeklärt.

Tabelle

1 Nr.	2 Name	3 Formel	4 Versuchsbedingung
p	β-Oxy-propioveratron		techn.
qu[6]	Anethol		15—20°
r[7]	Isoeugenol		15—20°
s[8]	Styrol		techn. 8. St.
t	Zimtaldehyd		techn.
u[9]	Phenyl-vinylketon		beim Erwärmen
v	o-Oxy-chalkon		Sulfitkochung bei 135°
w	Flavanon		2 St. kochen mit $NaHSO_3$
x	3-Methoxy-4-oxy-chalkon		2 St. kochen mit $NaHSO_3$
y	3-Methoxy-4-oxy-3′,4′-dimethoxy-chalkon		2 St. kochen mit $NaHSO_3$

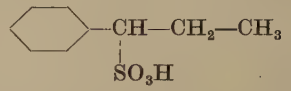
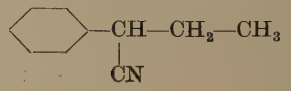
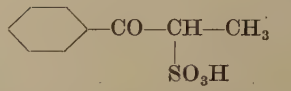
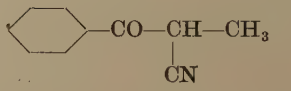
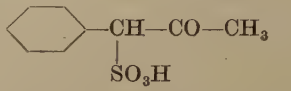
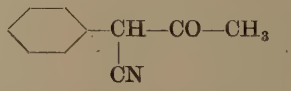
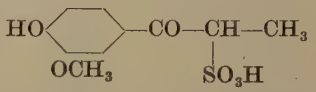
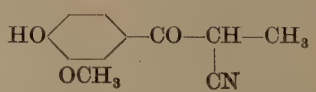
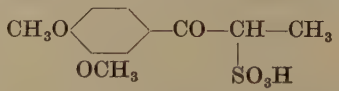
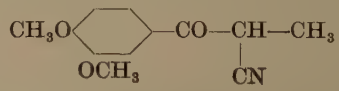
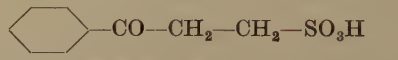
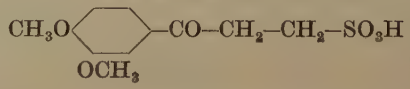
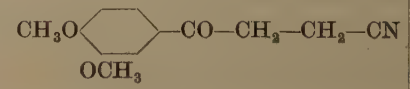
[6] Bei Zimmertemperatur mit H_2SO_3 geschüttelt.
[7] Bei Zimmertemperatur mit H_2SO_3 geschüttelt.

I.

5	6	7
Formel der zu erw. Sulfonsäure	Ausbeute	In der I. oder II. Mitteilung
	83%	II.
	Sp.	
	Sp.	
	0	
	quant.	I.
	27%	II.
	21%	I.
	40%	I.
	60%	I.
	97—98%	I.

[8] Nach *B. Holmberg.*
[9] Mit $NaHSO_3$ beim Erwärmen. Nach *Kohler.*

Tabelle II.

Nr.	Name	Sulfosäure	Nitril	Ausbeute
1	Phenylpropan-α-Sulfonsäure			Spuren
2	Propiophenon-α-Sulfonsäure			0
3	Phenylaceton-α-Sulfonsäure			Spuren
4	Propioguajacon-α-Sulfonsäure			0
5	Propioveratron-α-Sulfonsäure			0
6	Propiophenon-β-Sulfonsäure			31%
7	Propioveratron-β-Sulfonsäure			27%

Hand einer Übersichtstabelle aufgezeigt und die dabei auftretenden Regelmäßigkeiten besprochen.

Neben zum Kern-α-ständigem Hydroxyl ist es vor allem das konjugierte System $C = C - C = O$ oder eine Bindungsart, die leicht in ein solches übergeht, welche einer Sulfitierung gut zugänglich ist.

Die sich daraus ergebenden Folgerungen für die Konstitution der Ligninsulfosäure bzw. ihrer Modellsubstanzen werden erwähnt.

Das Vorkommen eines solchen Systems und dessen „Maskierungsmöglichkeiten" im Lignin werden diskutiert.

Wir möchten Herrn Professor *A. v. Wacek* auch an dieser Stelle für seinen wertvollen wissenschaftlichen Rat und seine tatkräftige Förderung dieser Arbeit unseren besten Dank aussprechen.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen.

Von
H. Grubitsch (Graz).

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Verf. hatte die Aufgabe, die spezifische Wärme von wasserfreien Säuren bei Temperaturen über ihrem Siedepunkt zu bestimmen. Im nachfolgenden wird über die hierzu verwendete Apparatur berichtet; das Zahlenmaterial wurde durch die Kriegsereignisse vernichtet.

Ein zylindrisches Ringgefäß[1] befindet sich in einem Calorimetergefäß, das in einem *Dewar*becher steht, dessen Mantelraum evakuierbar ist. Um das ganze System auf die Meßtemperatur zu bringen, wird es in ein weiteres *Dewar*gefäß eingesenkt und mittels einer Heizschlange entsprechend temperiert.

Abb. 1 und 2 zeigen die Anordnung. Das Ringgefäß bestand für den vorliegenden Zweck aus 1,5 mm dicken, sorgfältigst bei der Entspannungstemperatur gekühltem Duranglas. Eine Druckprobe ergab, daß das Gefäß 15 atü aushielt. Der Fassungsraum betrug etwa 100 ccm (Außendurchmesser 55 mm, Innendurchmesser 20 mm, Höhe 80 mm). Das Gefäß wurde über seinen Außen- und Innenmantel mit 1,50 m, 0,2 mm starkem blanken Manganindraht bewickelt, wobei jede Wicklung an der Ober- und Unterseite des Gefäßes mit einem Tropfen Kunstharz („Terokal") festgeklebt wurde. Zur Stromzuführung wurden an den Manganindraht zwei 9 cm lange Stücke von 2 mm starkem *Cekas*draht, an diese 1-mm-Kupferdrähte hart angelötet und längs der beiden Halterohre des

[1] *W. Mehl*, Chem. Fabrik 7, 241 (1934).

Gefäßes zu Klemmen nach außen geführt (Abb. 2). Durch diese Maßnahme wurde die Wärmeableitung der Stromzuführungen auf ein Minimum herabgesetzt. Der Widerstand der Zuleitungen wurde von dem gemessenen Widerstand in Abzug gebracht. Das Ringgefäß ist so abzuschließen, daß kein Teil seines Dampfraumes aus der Calorimeterflüssigkeit herausragt. Die Substanz wurde mittels eines kleinen Einfüllstutzens in das Gefäß eingebracht (Rückwägung), tiefgekühlt, das Gefäß evakuiert und der Einfüllstutzen abgeschmolzen. Die Gewichtsdifferenz des Glases wurde ebenfalls durch Rückwägung bestimmt und eine entsprechende Korrektur des Wasserwertes vorgenommen.

Die Füllung wird so vorgenommen, daß sich bei der höchsten Meßtemperatur noch ein Dampfraum über der Flüssigkeit befindet; man bestimmt somit die spezifische Wärme beim Sättigungsdruck, aus der sich unter gewissen Voraussetzungen Cp und Cv berechnen läßt.[2]

Das Ringgefäß steht in einem Calorimeterbecher aus 0,2 mm dickem, beiderseits hochglanzvernickeltem Messingblech. Zwischen Ringgefäß und Calorimeterbecher sowie zwischen diesem und dem inneren *Dewar*gefäß ist je ein Abstand von 1,5 bis 2 mm. Durch den Einbau des Calorimeterbechers wurde der Temperaturgang wesentlich gleichmäßiger als wie bei direkter Füllung des *Dewar*gefäßes mit der Calorimeterflüssigkeit; außerdem ist diese viel bequemer einzuwägen und es kann wesentlich an Badflüssigkeit gespart werden, was sich sehr günstig auf das Verhältnis des Wasserwertes zur Wärmekapazität der zu messenden Substanz im Ringgefäß auswirkt.

Als Calorimeterflüssigkeit wurde für Kontrollmessungen bei 0° und 20° C Toluol und im Vakuum bestens rektifizierter Phthalsäure-n-amylester, für höhere Temperaturen Paraffinöl sowie der genannte Ester verwendet.

Das innere *Dewar*gefäß ist nicht verspiegelt; an seiner Innen- und Außenseite wurde mit Kunstharz eine hochglänzende Aluminiumfolie befestigt; der oberste Teil des Bechers blieb frei (Abb. 1). Der Boden des *Dewar*bechers wurde mit „Alfol" (zerknitterte Aluminiumfolie) ausgefüllt und nach oben durch ein 0,1 mm dickes Aluminiumblech abgeschlossen.

Zur Einstellung des ganzen Systems auf die Versuchstemperatur wurde das im äußeren *Dewar*gefäß befindliche Paraffinöl mittels einer kupfernen Heizschlange durch Umpumpen von Thermostatenflüssigkeit auf konstante Temperatur gebracht. Bei Verwendung eines 50-l-Thermostaten konnten die Temperaturschwankungen während 24 Stunden leicht auf $\pm$ 0,005° C konstant gehalten werden. Das äußere *Dewar*gefäß wurde mit Kieselgur isoliert. Abb. 1 zeigt den Zusammenbau und die Halterung

[2] Vgl. *Wien-Harms*, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 8/1, S. 292.

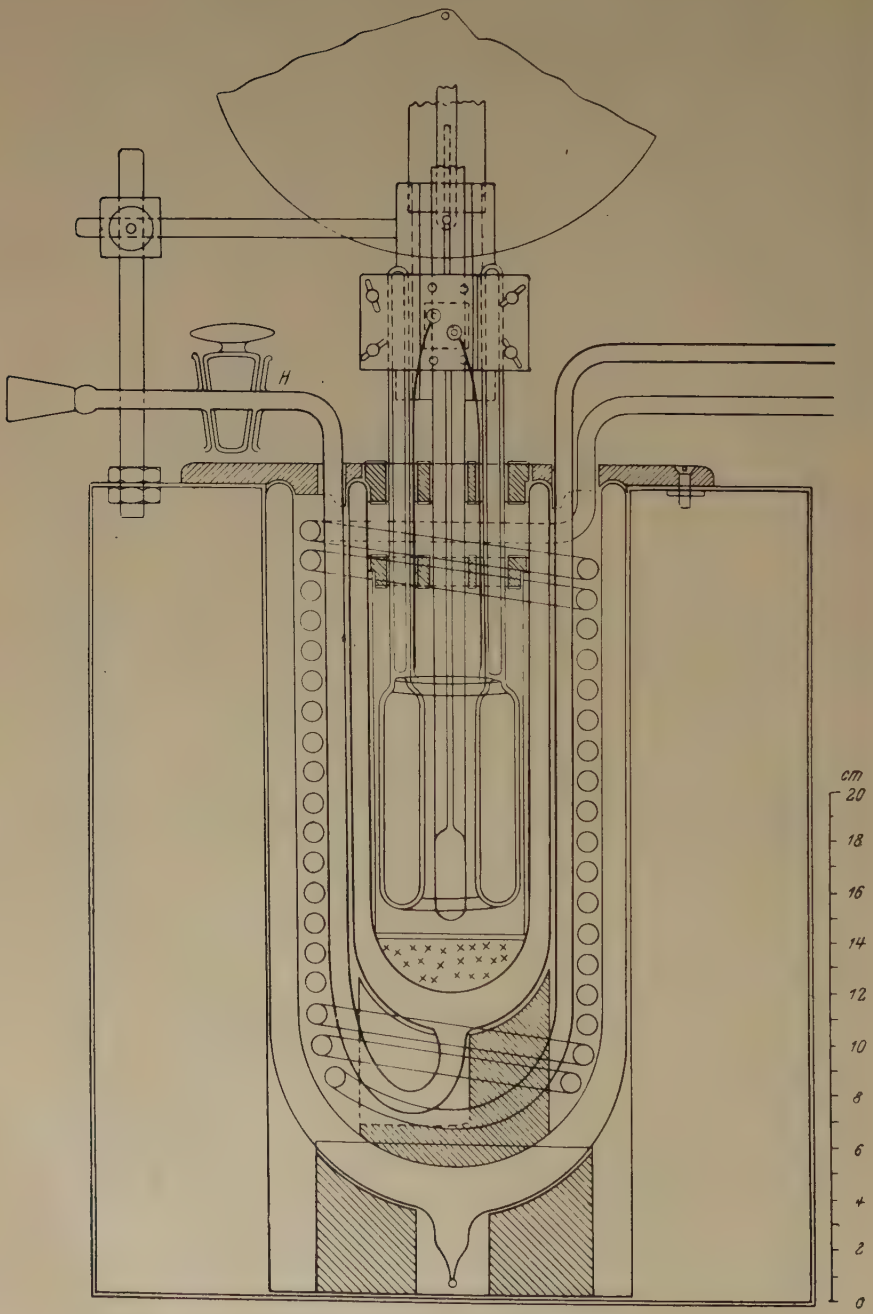


Abb. 1. Schnitt durch das Calorimeter.

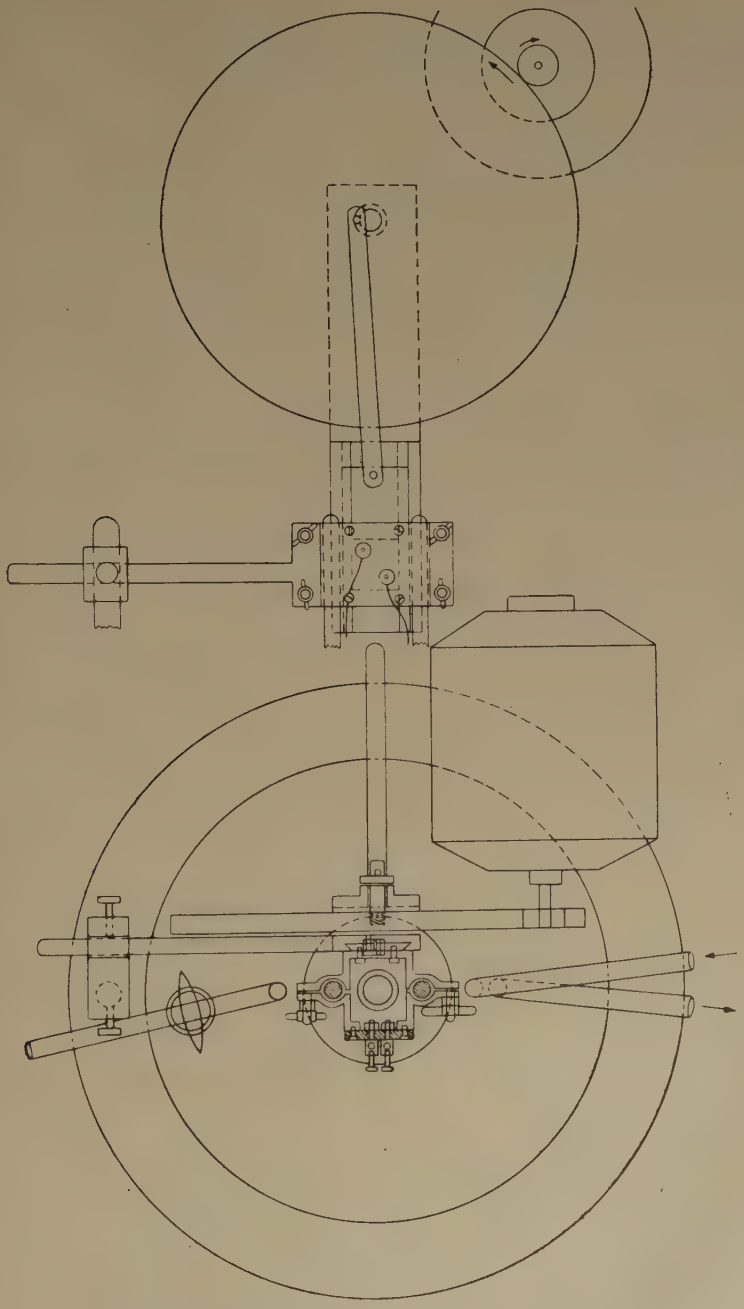


Abb. 2. Die Rührvorrichtung im Auf- und Grundriß.

der Gefäße. Durch angeklebte Distanzscheibchen aus Kork wurde gesorgt, daß die Gefäße genau zentrisch ineinander saßen.

Während des Aufheizens des Systems auf die Versuchstemperatur — gewöhnlich ließ man die Anordnung über Nacht laufen und konnte am nächsten Morgen mit den Messungen beginnen — war der innere *Dewar*becher mit bestens getrocknetem Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt, um den Wärmeaustausch zu ermöglichen. Vor der Messung wurde das *Dewar*gefäß auf höchstes Vakuum ausgepumpt (Quecksilber-Diffusionspumpe; mit flüssiger Luft gekühlte A-Kohle) und dadurch das Calorimetersystem thermisch isoliert. Zu den Messungen mußte Hahn *H* geschlossen werden, da sonst ein gleichmäßiger Temperaturgang nicht zu erreichen war.

Das Calorimetergefäß sowie der *Dewar*becher waren mit Korkdeckeln verschlossen, die die entsprechenden Aussparungen trugen. Um Strahlungsverluste möglichst zu vermeiden, waren die Deckel an ihren Ober- und Unterseiten mit hochglänzender Aluminiumfolie beklebt.

Die Rührung wurde durch Auf- und Abbewegen des Ringgefäßes bewerkstelligt. Das Ringgefäß wird an seinen beiden Haltern in eine Schwalbenschwanzführung eingespannt (Abb. 2); der Antrieb erfolgt über eine Friktionskupplung auf ein großes Untersetzungsrad. Die Rührvorrichtung muß sehr exakt gebaut und stabil befestigt sein, da jedes Schleifen des Ringgefäßes am Calorimeterbecher oder an dem feststehenden *Beckmann*thermometer zu einem Mißerfolg führt. Sehr wichtig ist die richtige Einhaltung der Rührfrequenz, die bei den beschriebenen Abmessungen je nach Temperatur und Badflüssigkeit zwischen 15 und 30 Hüben pro *Minute* variierte. Die Hubhöhe betrug 15 mm. Die Rührfrequenz mußte durch Vorversuche ermittelt werden und war genau einzuhalten (Akkumulatorenstrom für den Rührmotor, Regulierung der Tourenzahl nach *Barkhausen*), da sonst zwei Maxima oder ein stark verwischter Temperaturanstieg beobachtet wurde.

Die Temperaturmessung wurde mittels eines in 0,01° geteilten *Beckmann*thermometers mit eingeschmolzenem Fadenthermometer durchgeführt, wobei die Gradwertkorrektur und die Korrektur des herausragenden Fadens berücksichtigt wurden. Die Auswertung der nach je 30 Sekunden vorgenommenen Temperaturablesungen erfolgte nach der *Regnault-Pfaundler*schen Formel. Die Hauptperiode war in der Regel in 4 bis 5 Minuten beendet.

Die Strommessung wurde mittels eines Präzisions-Amperemeters (Klasse 0,2) durchgeführt. Es wurde mit Akkumulatorenstrom gearbeitet; durch Umschalten von einem gleichgroßen Belastungswiderstand auf den Heizwiderstand wurde die Akkumulatorenbelastung nicht geändert; dadurch blieb die Heizstromstärke vollkommen konstant. Die Zeitmessung (60 Sekunden) wurde mittels geeichter Stoppuhr vorgenommen.

Die Bestimmung des Wasserwertes wurde mit bekannten Eichsubstanzen vorgenommen. Die Bestimmungen wurden so durchgeführt, daß die Temperaturerhöhung 3 bis 4° C betrug.

Kontrollmessungen an Testsubstanzen ergaben bei drei gesonderten Einwaagen und je zehn Bestimmungen einen wahrscheinlichen Fehler des Mittelwertes unter $\pm 0{,}5\%$ bei 90° C.

Wesentlich günstiger muß das Arbeiten mit einem gleichdimensionierten Gefäß aus Silber oder besser Gold, mit aufschraubbarer Verschlußkappe und mit Halterohren aus Neusilber sein. Die Rührung durch Auf- und Abbewegen des Gefäßes ist nicht befriedigend; sie könnte durch Drehen des Gefäßes um seine senkrechte Achse wesentlich verbessert und vereinfacht werden, wobei eine Umwälzung sowohl der Badflüssigkeit als auch der Flüssigkeit im Ringgefäß durch Auflöten eines ca. 1 bis 2 mm hohen Blechsteges in Form eines steilen Schraubenganges auf (sowie Einlöten eines gegensinnigen Schraubenganges — 7 mm hoher Steg — in) das Ringgefäß leicht bewerkstelligt werden könnte.

Über die elektrolytische Reduktion von Natriumnitrat zu Ammoniak.

Von

R. Müller und **E. Möbius.**

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Die elektrolytische Reduktion von Nitraten wurde bisher ausschließlich vom Standpunkt der Erzeugung von Nitrit oder Hydroxylamin studiert. Namentlich Untersuchungen von *E. Müller*[1] zeigten, daß die Natur des Kathodenmaterials eine entscheidende Rolle für die Ausbeute an Nitrit spielt.

An glattem Platin und schwammigem Silber erhält man vorwiegend Nitrit, welches namentlich an letzterem als schlechterer Depolarisator wirkt als das Nitrat. Daher ist die Stromausbeute sehr gut. Es zeigte sich, daß, wenn es gelingt, das Kathodenpotential niedrig zu erhalten, was am schwammigen Silber zu erreichen ist, vorwiegend Nitrit gebildet wird. An glatten Elektroden von Silber und besonders Kupfer stellen sich negativere Kathodenpotentiale ein und die Reduktion schreitet demnach bis zum NH_3 fort. Eine gute Nitritausbeute konnte nach *W. J. Müller*[2] auch an einer Quecksilberkathode bei 90 bis 200° erzielt werden.

Trotzdem konnte sich das elektrochemische Verfahren aus wirtschaftlichen Gründen nicht durchsetzen, die Gewinnung von Nitrit wurde weiterhin auf chemischem Wege durchgeführt.

In letzterer Zeit hat nun auch die Ammoniakgewinnung aus Nitrat Interesse gewonnen, da industrielle Interessenten daran denken, den seit

[1] *E. Müller*, Z. anorg. allg. Chem. **26**, 1 (1900). — *E. Müller* und *J. Weber*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **9**, 955 (1903). — *E. Müller* und *Spitzer*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **11**, 509 (1905).

[2] *W. J. Müller*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **1**, 978 (1908).

Ausbruch der Weltwirtschaftskrise und der Autarkiebestrebungen der meisten Länder nicht mehr günstig absetzbaren Chilesalpeter im eigenen Lande zum Teil auf NH_3 zu verarbeiten.

Aus diesem Anlaß haben die Verfasser es unternommen, die elektrolytische Reduktion von Chilesalpeter im Hinblick auf die Möglichkeit der technischen Ammoniakgewinnung zu untersuchen. Der Ansatzpunkt für die geplanten Untersuchungen war die eingangs erwähnte Beobachtung, daß hohe Kathodenpotentiale für die Reduktion bis zum NH_3 günstig sind. Die Versuche wurden daher darauf abgestellt, Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen das Kathodenpotential möglichst negativ ist.

Es war zu erwarten, daß in stark alkalischer Lösung die Bedingungen günstig liegen, da ja das H-Potential in diesen Lösungen unedler wird. Außerdem mußte bei der Nitratelektrolyse ohnedies mit der kathodischen Bildung von NaOH gerechnet werden, welches als Nebenprodukt auch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu haben verspricht.

Naheliegend war auch die Anwendung von Kathodenmetallen mit hoher Überspannung.

Die im folgenden beschriebenen Versuche verfolgen den Zweck, die bestgeeigneten Elektrodenmetalle ausfindig zu machen, ferner den Einfluß der Temperatur und der kathodischen und anodischen Stromdichte auf die Ammoniakausbeute zu untersuchen, um so die für die technische Durchführung bestmöglichen Bedingungen zu erforschen.

Versuchsanordnung und analytische Kontrolle.

Als Elektrolysenzellen wurden Weithals-Rundkolben (Jenaer C 20) mit 750 ccm Inhalt, mit einem Gummistopfen verschlossen, gewählt. Der Gummistopfen hatte sechs Bohrungen, zwei für das Elektrodenpaar, eine für die Einleitung von Stickstoff, mit dem während der Elektrolyse der Elektrolyt in Bewegung gehalten wurde, eine für das Abdestillieren des gebildeten Ammoniak, an der die Vorlage mit H_2SO_4 zur Absorption angeschlossen war; die fünfte für das Thermometer und die sechste für die Elektrolytverbindung mit der Normalelektrode.

Als Stromquelle diente ein regelbarer, rotierender Umformer. Zur Feinregelung war noch ein Schiebewiderstand in dem Stromkreis vorgeschaltet. Bei der Feststellung der Ausbeute wurde außerdem noch ein Ampere-Stundenzähler zur Kontrolle verwendet; bei kürzerer Versuchsdauer war seine Verwendung nicht erforderlich, da die Strommenge hinreichend genau aus Stromstärke × Zeit bestimmbar war, zumal die Stromstärke gut konstant gehalten werden konnte.

Die Weithals-Rundkolben waren jeweils nur für wenige Versuche brauchbar, da bald durch den hohen Alkaligehalt des Elektrolyten

eine derartige Entglasung eintrat, daß der Boden von kleinsten Löchern durchsetzt war.

Um die Versuchstemperaturen konstant zu halten, wurden die Zellen in Ölbäder gestellt.

Die Untersuchungen wurden meist so durchgeführt, daß die Elektrolyse über Zeiten bis 25 Stunden ausgedehnt und in Zeitabschnitten die Zusammensetzung des Elektrolyten besonders im Hinblick auf das Bildungsverhältnis von $NaNO_2$ zu NH_3 analytisch geprüft wurde. Aber auch die jeweilige Konzentration des NaOH wurde bestimmt. Die Versuchsreihen wurden bei verschiedenen Temperaturen und Stromdichten ausgeführt und das Kathodenpotential messend verfolgt. Dazu diente eine Kalomelnormalelektrode und eine *Poggendorff*sche Kompensationseinrichtung mit Kapillarelektrometer.

Die analytische Bestimmung der elektrolytischen Reduktionsprodukte wurde nach folgenden Verfahren durchgeführt:

a) NaOH durch Titration vor und nach dem Versuch.

b) NH_3 nach *Kjeldahl*.

c) $NaNO_2$ durch titrimetrische Bestimmung des Nitrits und Trennung der salpetrigen Säure von der Salpetersäure nach *W. M. Fischer* und *N. Steinbach*.[3]

d) Hydroxylamin mit Kupfersulfat.

(Bei fast allen Versuchen, die durchgeführt wurden, war die Untersuchung auf Hydroxylamin negativ.)

Im Hinblick auf den praktischen Zweck dieser Untersuchungen wurde als Ausgangsstoff „Chilean Nitrate of Soda, garandet 16% Nitrogen, der Champion Band, the natural Nitratprodukt of Chile" (Chilesalpeter mit rund 16% N) verwendet.

Aus technischen Gründen war noch die Anwendung möglichst konzentrierter Elektrolytlösungen und hoher kathodischer Stromdichten sowie billiger Elektrodenwerkstoffe und Vermeidung eines Diaphragmas wünschenswert.

Versuche zur Feststellung geeigneter Elektrodenmaterialien.

Wie schon erwähnt, ist es wünschenswert, Kathodenmetalle mit möglichst hoher Überspannung der Wasserstoffabscheidung zu verwenden.

Bei den folgenden orientierenden Vorversuchen war die Stromdichte an der Anode und Kathode gleich groß, 0,45 Amp/qcm. Die Temperatur betrug 50°, die Versuchsdauer je 4 Stunden. Die Elektrodengröße war 12 qcm.

Als Elektrolyt diente eine Lösung, wie sie später für die meisten Versuche angewendet wurde. Sie enthielt: 47% $NaNO_3$ und 4,7% NaOH.

[3] Z. anorg. Chem. 76—78, S. 134.

Nachstehende Tabelle 1 zeigt die Wirkung verschiedener Kathodenmetalle auf die NH_3-Ausbeute. Als Anode wurde glattes Platin verwendet.

Tabelle 1.

Anode	Kathode	Oberfläche der Kathode	Ausbeute von NH_3 in g
Pt-Blech	Cu-Blech	hochglanzpoliert	1,100
„ „	„ „	rauh	0,576
„ „	„ „	amalgamiert	0,538
„ „	Fe-Blech	hochglanzpoliert	1,129
„ „	„ „	rauh	1,075
„ „	Pb-Blech	„	0,935
„ „	Ni-Blech	„	0,968
„ „	Pt-Blech	glatt	0,525

Die Ausbeute an der hochglanzpolierten Kupferkathode und der hochglanzpolierten Eisenkathode sind, von einer kleinen Differenz abgesehen, als gleichwertig zu betrachten, doch wurde die Kupferkathode bald aufgerauht, während die Eisenkathode die Politur nicht verlor. Bei der amalgamierten Kupferkathode war nach den Versuchen der Oberflächenbelag ebenfalls vernichtet. Blei- und Nickeloberflächen hielten der Elektrolytflüssigkeit stand und die Ausbeuten an Ammoniak sind als verhältnismäßig gut zu bezeichnen. Wie weiter aus der vorstehenden Zusammenstellung ersichtlich ist, sind die Ausbeuten an rauhem und amalgamiertem Kupfer sowie an der Platinkathode sehr ungünstig.

Es scheiden demnach solche Metalle aus, die in alkalischer Lösung unbeständig sind, bzw. kathodisch aufgerauht werden, da letzterer Umstand eine Erniedrigung der Überspannung bewirkt. Quecksilberkathoden eignen sich wegen der starken Hydroxylaminbildung nicht. Glattes Platin eignete sich ebenfalls schlecht. Bleibt also poliertes Eisen oder Eisenlegierungen als Kathodenmaterial, welches die besten Ergebnisse lieferte.

Vom *Anodenwerkstoff* wird verlangt, daß er bei der vorliegenden Beanspruchung in stark alkalischer Lösung hinreichend beständig ist. Unter hinreichender Beständigkeit soll hiebei verstanden werden, daß das In-Lösung-Gehen der Anode nur in solchem Maße erfolgen darf, daß durch die Lösungsprodukte der Anode eine Beeinflussung des Elektrolysenvorganges nicht merklich stattfindet.

Platin hat sich selbstverständlich bei allen anodischen Stromdichten als praktisch unangreifbar gezeigt. Den weiteren Untersuchungen, die bei 50° durchgeführt wurden, war eine anodische Stromdichte von 0,45 Amp/qcm, die als sehr hoch bezeichnet werden muß, zugrunde gelegt. Diese hohe Stromdichte wurde gewählt, weil sie damit etwa gleich der verwendeten kathodischen war.

In der folgenden Aufstellung sind die untersuchten Werkstoffe und ihr Verhalten zusammengefaßt. Die Versuchsdauer betrug jeweils 4 Stunden.

Tabelle 2.

Werkstoff	Ungefähre Zusammensetzung	Oberfläche	Verhalten als Anode
Platin	Rein	blank	kein Angriff
Reinnickel.....	99% Nickel	„	sehr starker Angriff
Säurefeste Eisenlegierungen:	60% Ni, 15% Cr, 7% Mo, Rest Fe	poliert	mäßiger Angriff
	15% Ni, 15% Cr, 2% Mo, 2% Cu, 1% Ta	„	starker Angriff
	18% Ni, 8% Cr, 2% Mo, 1% Ta	„	mäßiger Angriff
	18% Ni, 8% Cr, 1% Ta	„	mäßiger Angriff
	18% Ni, 18% Cr	„	starker Angriff
	13% Cr, 0,010% C, Rest Fe	„	mäßiger Angriff
	15% Si	„	starker Angriff
Flußeisen	0,10% C, 0,4% Mn, 0,2% Si	„	starker Angriff

Aus dieser Tabelle geht zunächst hervor, daß bei einer so hohen anodischen Belastung kein Werkstoff außer Platin völlig widerstandsfähig ist. Die säurefesten Legierungen des Eisens auf Chromnickelbasis verhalten sich zwar besser als Reinnickel und Flußeisen, aber bei der vorliegenden anodischen Belastung ist auch ihre Zerstörung bedeutend. Da Platin, der einzig wirklich beständige Werkstoff, wie es sich später zeigte, doch ungünstig auf den Verlauf der Elektrolyse einwirkte und weil er auch aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Frage kommt, mußte, um die Haltbarkeit der Anode einigermaßen zu erreichen, die anodische Stromdichte herabgesetzt werden. Mit Anoden aus *Reinnickel* wurden daher Versuche mit den Stromdichten 0,45, 0,23, 0,07 Amp/qcm durchgeführt. Aus den Versuchen ging hervor, daß auch bei diesen Stromdichten keine genügende Beständigkeit erreicht werden kann.

Bei *Flußeisen* hingegen genügte eine Erniedrigung der Stromdichte unter 0,1 Amp/qcm, um befriedigende Beständigkeit zu erreichen. Die weiteren Versuche wurden daher, soweit sie nicht mit Platinelektroden durchgeführt wurden, mit Flußeisenelektroden solcher Größe ausgeführt, daß die anodische Belastung unter 0,1 Amp/qcm blieb. Das Verhalten dieser Elektroden war auch bei länger dauernden Versuchen befriedigend. Für die technische Durchführung ist auf Grund des besseren Verhaltens bestimmter legierter Stähle (s. Tabelle) die Verwendung solcher Legierungen wahrscheinlich angezeigt, doch müßte eine eingehende Untersuchung der Werkstoffwahl vorausgehen.

Versuche zur Feststellung des Einflusses der Temperatur, der kathodischen Stromdichte und der Elektrolysendauer.

Das umfangreiche Tabellenmaterial über diese Versuche kann hier nicht im einzelnen wiedergegeben werden,[4] vielmehr soll im folgenden das Ergebnis der zahlreichen Einzelversuche und analytischen Bestimmungen zusammenfassend besprochen werden.

Schon in Vorversuchen wurde festgestellt, daß es keine Vorteile bietet, verdünntere Lösungen von $NaNO_3$ als Elektrolyt zu verwenden. Es wurden deshalb für alle Versuche *gesättigte* Lösungen von $NaNO_3$ angewendet.

Um die Änderung der Leitfähigkeit während der Elektrolyse durch Bildung von NaOH zu verringern, wurde schon von vornherein eine Menge an NaOH zugesetzt, die 10% der verwendeten Salpetermenge entspricht. Die Konzentration des NaOH ist in weiten Grenzen ohne Einfluß auf die NH_3-Ausbeute; bei hoher NaOH-Konzentration wurde eher eine kleine Verbesserung der Ausbeute beobachtet.

Einfluß der Temperatur und der Stromdichte.

Der in 30 Versuchsreihen zu je 5 Stunden ermittelte Temperatureinfluß bei 50°, 80° und 115° in jeweils gesättigten Lösungen von $NaNO_3$ mit Zusatz von 10% der $NaNO_3$-Menge an NaOH wurde für die Stromdichten 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 und 1,0 Amp/qcm festgestellt. Es ergab sich in allen Fällen eine eindeutige Zunahme der NH_3-Ausbeute, berechnet auf Prozent der theoretischen Ausbeute (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Kathodische Stromdichte	Ausbeute von NH_3 in % der theoretischen Ausbeute		
	50°	80°	115°
0,1	59,1	70,8	83,8
0,3	59,3	64,2	87,1
0,5	64,6	69,9	96,0
0,7	36,9	60,1	75,0
1,0	31,4	42,5	83,0

In Abb. 1 sind diese Verhältnisse (bei Verwendung von polierten Eisenelektroden) dargestellt. Weitere Temperatursteigerung ist wegen des bei 120° eintretenden Siedens der Lösung nicht möglich. Es ist aber zu erwarten, daß bei höheren Temperaturen, wie sie durch Druckerhöhung erzielt werden könnten, eine weitere Verbesserung der NH_3-Ausbeute zu erreichen ist.

Gleichzeitig wird durch diese Versuche der Einfluß der Stromdichte deutlich. Während die NH_3-Ausbeute von 0,1 bis 0,5 Amp/qcm bei 115° steigt, fällt sie dann wieder. Das Maximum des Wirkungsgrades liegt also bei 0,5 Amp/qcm (Abb. 2).

[4] Siehe *E. Möbius*, Dissertation. Leoben. 1936.

Messung der Kathodenpotentiale während der Elektrolyse.

Es war zu vermuten, daß die Ursache der günstigen Wirkung von hoher Temperatur und hoher Stromdichte auf die NH_3-Ausbeute in einer Erhöhung der Überspannung des Wasserstoffes an der Kathode zu suchen sei. Die Kontrolle der Kathodenpotentiale während der Elektrolyse bestätigt diese Annahme. Wenn auch die Werte für die Kathode, gemessen gegen die Kalomelnormalelektrode stark schwankten, so ergab sich doch, daß die Potentiale von 50° bis 80° um zirka 0,1 Volt, von 80° bis 115° um zirka 0,05 Volt höher lagen.

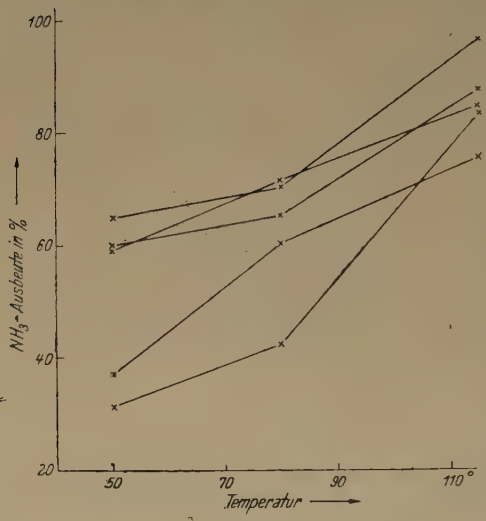


Abb. 1.

Noch deutlicher ist der Einfluß der Stromdichte auf das Kathodenpotential. Während nach zweistündiger Elektrolysendauer bei 115° und mit 0,3 Amp/qcm das Kathodenpotential einer Eisenelektrode bei 1,25 bis 1,30 Volt liegt, steigt es bei 0,5 Amp/qcm auf zirka 1,6 Volt, um bei Anwendung einer Stromdichte von 0,7 Amp/qcm wieder auf 1,4 bis 1,45 Volt zu sinken. Dies bestätigt unsere Vermutung, daß die Ausbeute an NH_3 ganz wesentlich von der Überspannung an der Kathode abhängt, denn die Ausbeuten sinken ja nach einem Anstieg bis 0,5 Amp/qcm bei weiterer Erhöhung der Stromdichte wieder ab.

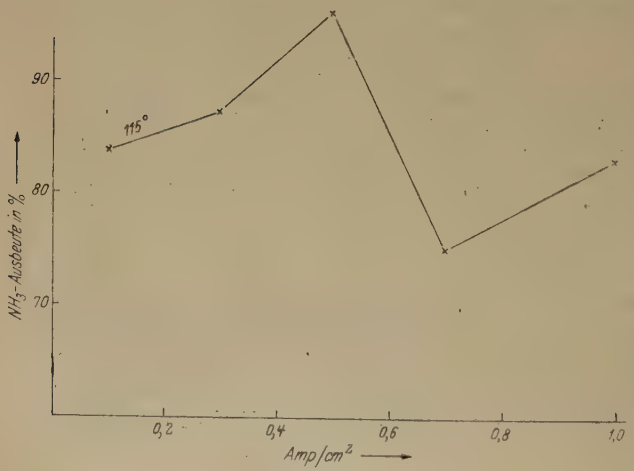


Abb. 2.

Im weiteren Verlauf der Elektrolysen, welche bis zu 25 Stunden ausgedehnt wurden, zeigten sich namentlich bei der Verwendung von blank

polierten Eisenelektroden starke Schwankungen und Absinken des Kathodenpotentials, welche immer damit verbunden waren, daß sich die Oberfläche der Eisenkathode verändert hatte.

Die besten Ergebnisse wurden mit dekapierten, also blank gebeizten Eisenkathoden erzielt. Wurde jedoch eine zu hohe anodische Stromdichte verwendet, so traten auch bei Platinanoden, und sogar besonders bei diesen, im weiteren Verlauf der Elektrolyse Ausbeuteverminderungen ein, welche auf eine Überführung von Eisen bzw. Platin, welches durch Spuren von Cl′-Ionen im Elektrolyten gelöst wurde, zur Kathode zurückzuführen sind. Durch die Veränderung der Oberfläche, namentlich infolge der Platinabscheidung an der Kathode wird offenbar die Überspannung derart erniedrigt, daß in manchen Fällen die NH_3-Bildung überhaupt zum Stillstand kam. Es mußte daher sorgfältig darauf gesehen werden, daß die Kathoden blank blieben. Im Falle des Absinkens des Kathodenpotentials müssen sie abgebeizt werden.

Auch das oben festgestellte Abfallen des Kathodenpotentials und der NH_3-Ausbeute bei Stromdichten über 0,5 Amp/qcm ist auf eine Veränderung der Kathodenoberfläche bei höheren Stromdichten, jedenfalls eine Aufrauhung, zurückzuführen, da auch bei Erniedrigung der Stromdichte die schlechte Ausbeute bestehen bleibt.

Die Badspannung, die selbstverständlich bei allen Versuchen gemessen wurde, ist für die technische Durchführung des Prozesses wegen des Energieverbrauches ebenfalls wichtig.

In folgender Tabelle sind die beobachteten Badspannungen bei 50° und bei niedrigeren Stromdichten und der sich daraus ergebende Energieverbrauch pro kg NH_3 verzeichnet:

Tabelle 4.

Badspannung Volt	Stromdichte Amp/qcm	Energiebedarf pro kg NH_3 und 2,34 kg NaOH
1,5	0,042	20,4
1,8	0,083	24,4
2,0	0,166	27,2
2,19	0,25	29,8
2,39	0,33	32,4
2,5	0,41	34,0

Eine Senkung der Badspannung kann durch Erhöhung der Elektrolytkonzentration, welche wieder von der Temperatur abhängt, sowie durch möglichste Annäherung der Elektroden erzielt werden.

Das Verhältnis Nitrit:Ammoniak.

Bei der Elektrolyse wird als Zwischenprodukt immer Nitrit gebildet, welches dann weiter zu NH_3 reduziert wird. Es stellt sich bei der Elektrolyse daher ein einigermaßen konstant bleibendes Nitrit-NH_3-Ausbeuteverhältnis ein, das nach fünfstündiger Elektrolysedauer etwa 20 bis 30% $NaNO_2$ und 70 bis 80% NH_3 beträgt und im Verlauf der Elektro-

lyse ungefähr konstant bleibt, vorausgesetzt, daß man den Elektrolyten bei Erschöpfung erneuert.

Zusammenfassung der günstigsten Elektrolysebedingungen.

Aus den auszugsweise wiedergegebenen Untersuchungen geht hervor, daß die günstigsten Bedingungen für die Durchführung der Salpeterelektrolyse zur Ammoniakerzeugung folgende sind:

1. *Elektroden*: Kathode blank gebeiztes Flußeisen, Anode Flußeisen oder legierter, alkalibeständiger Stahl, mit einer mindestens sechsfach so großen wirksamen Fläche wie die Kathode, so daß ihre Stromdichte sicher unter 0,1 Amp/qcm liegt.
2. *Temperatur*: 100 bis 120°.
3. *Stromdichte*: 0,5 Amp/qcm.
4. *Elektrolyt*: Gesättigte Lösung von $NaNO_3$ mit zirka 10% der $NaNO_3$-Menge NaOH. Bei 115° zirka 500 g $NaNO_3$ und 50 g NaOH im Liter.

Modellversuch für eine technische Durchführung der Salpeterelektrolyse.

Der Zweck des hier beschriebenen Versuches war, die in den vorhergehenden Untersuchungen als günstig befundenen Versuchsbedingungen einer Überprüfung in etwas größerem Maßstabe zu unterziehen.

Als Elektrolysiergefäß wurde ein Porzellankochbecher mit einem Gummistopfen mit den schon vorher beschriebenen Bohrungen für Elektroden, Thermometer und Gaseinleitung, wie zur Abdestillation notwendigen Glasröhrchen, gewählt. Während der Elektrolyse wurde zur Bewegung des Elektrolyten Stickstoff durchgeleitet und während der Elektrolyse Potentialmessungen vorgenommen. Die Elektroden waren aus weichen Eisenblech, zylinderförmig gebogen, Kathode 3 × 4 mm, Anode 6 × 12 mm; Elektrodenabstand 10 mm.

Kathodische Stromdichte: 0,5 Amp/qcm.

Versuchstemperatur: 115°.

Versuchsdauer: 6 Stunden.

Ausbeuten: 2,294 g NH_3, 10,548 g $NaNO_2$, 5,8903 g NAOH.

Ausbeuten je Amp/h: 0,0629 g NH_3, 0,293 g $NaNO_2$, 0,1636 g NaOH.

Stromausbeute: NH_3 zirka 80%, $NaNO_2$ zirka 20%.

Das Kathodenpotential schwankte zwischen 1,59 und 1,64 Volt, die Badspannung zwischen 2,1 und 2,6 Volt.

Da neben einer Stromausbeute an NH_3 von 80% zirka 20% der Stromarbeit auf die Bildung von $NaNO_2$ aufgewendet wurde, dieses aber mit der Zeit ebenfalls zu NH_3 reduziert wird, ist bei längerer Elektrolysendauer mit einer Stromausbeute von mindestens 95% zu rechnen.

Dieser Versuch bestätigt, daß die oben ermittelten vorteilhaften

Elektrolysenbedingungen es ermöglichen, eine technische Gewinnung von Ammoniak durch elektrolytische Reduktion praktisch durchzuführen.

Zum Schluß sollen nur noch einige Bemerkungen über die technische Durchführung gemacht werden:

Die hohe Temperatur, die sich ohnedies durch die Stromwärme von selbst einstellt, erleichtert die Abführung des NH_3. Dieses kann unter gleichzeitigem Durchsaugen von etwas Luft abgesaugt und in Vorlagen absorbiert oder durch Kühlung des Gasgemisches verflüssigt werden. Durch die rasche Abführung des NH_3 wird auch einer etwaigen Rückoxydation an der Anode vorgebeugt.

Eine Salpeterzelle mit einer Stromaufnahme von 10,000 Amp. und einer Badspannung von 2,5 Volt würde je Stunde 650 g oder 855 Liter (bei 0°, 760 mm) Ammoniak erzeugen und als Nebenprodukt würden zirka 1,5 kg NaOH anfallen. 5 kg $NaNO_3$ liefern zirka 1 kg NH_3 und 2,3 kg NaOH; je kg NH_3 wären unter diesen Bedingungen rund 75 kwh notwendig.

In der oben angenommenen Salpeterzelle mit 10,000 Amp. Stromaufnahme wird nach 8,33 Tagen, d. s. 200 Stunden, die NaOH-Konzentration 300 g im Liter, die Gesamtmenge 300 kg NaOH betragen. Dann müßte Ersatz durch frische Lösung erfolgen. Auch höhere Konzentrationen können erreicht werden, doch tritt bei 400 g/Liter die Gefahr der Auflösung der Anoden ein. Die an NaOH angereicherte Lösung wird unten abgezogen. Beim Abkühlen und Eindampfen kristallisiert der Salpeter aus und kann oben wieder in die Zelle gefüllt werden.

Studien zum Raman-Effekt.*

Mitteilung 164: Stickstoffkörper XXXII (Azide).

Von

L. Kahovec und **K. W. F. Kohlrausch**, w. M. d. österr. Akad. d. Wiss.

271. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

(Eingelangt am 29. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Von der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 und deren Abkömmlingen wurden unseres Wissens im *Raman*-Effekt bisher nur untersucht: Die Säure selbst *(Engler-Kohlrausch*[1]*)*, Methylazid $H_3C \cdot N_3$ *(Kahovec-Kohlrausch-Reitz-Wagner*[2]*)* und Natriumazid NaN_3 kristallisiert und in Lösung *(Langseth-Nielsen-Sörensen*[3]*, Kahovec* usw.[2]*, Venkateswaran*[4]*)*.

Wir berichten im folgenden über die *Raman*-Spektren von Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, Ca-, Sr-, Ba-, Pb- und von basischem Zn-Azid, und zwar aufgenommen am Kristallpulver. Na-, K-, Rb-, Cs-Azid wurden auch als wäßrige Lösung spektroskopiert.

Experimenteller Teil.

Die Herkunft und Reinigung der Stoffe.

Na-Azid wurde von *Kahlbaum* bezogen; die wäßrige Lösung wurde mit Aktivkohle behandelt, filtriert und durch Zusatz von abs. Alkohol das Salz zum Kristallisieren gebracht.

---

* Dieser Mitteilung wurde die Veröffentlichung während des Krieges untersagt. Sie wurde am 29. August 1944 von der Schriftleitung der nichtöffentlichen „Reichsberichte für Physik" übernommen, kam dort aber nicht mehr zum Abdruck.

[1] *W. Engler* und *K. W. F. Kohlrausch*, Z. physik. Chem., Abt. B **34**, 214 (1936).

[2] *L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch, A. W. Reitz* und *J. Wagner*, Z. physik. Chem., Abt. B **39**, 431 (1938).

[3] *A. Langseth, J. R. Nielsen* und *J. U. Sörensen*, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 100 (1934).

[4] *C. S. Venkateswaran*, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **7**, 144 (1938).

Li-, K-, Rb-, Cs-Azid wurden aus den entsprechenden Alkalisulfaten (bzw. Cs-Chromat) und Ba-Azid (vgl. weiter unten) in äquivalenten Mengen dargestellt. Nach dem Abfiltrieren des $BaSO_4$ (bzw. $BaCrO_4$) wurde die Lösung des Azids auf dem Wasserbad eingeengt, mit Aktivkohle behandelt, neuerlich filtriert und zur Trockne eingedampft. Umkristallisieren war wegen der großen Löslichkeit bzw. wegen der vorsichtshalber nur geringen Mengen an verarbeiteter Substanz nicht möglich.

Ca-, Sr-, Ba-Azid wurden (vgl. *Petrikaln*[5]) durch Überdestillieren von N_3H — aus NaN_3 und verdünnter H_2SO_4 gewonnen — in eine wäßrige Lösung des Erdalkalihydroxyds $Me(OH)_2$ dargestellt. Das überschüssige Metall wurde durch Einleiten von CO_2 gefällt, $MeCO_3$ abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Umkristallisation aus Wasser.

Pb-Azid wurde aus Na-Azid und Pb-Nitrat unter Ausschluß vom Tageslicht dargestellt und nicht weiter gereinigt. Basisches Zinkazid $Zn(OH)N_3$ wurde aus $ZnSO_4$ und BaN_6 in wäßriger Lösung, analog wie LiN_3, gewonnen. Die mit Aktivkohle behandelte Lösung wurde filtriert und auf dem Wasserbad eingedampft, wobei sich die basische Verbindung aus dem anfänglich vorhandenen Azid bildet. Umkristallisieren war wegen Schwerlöslichkeit nicht möglich.

Beim Arbeiten mit diesen Stoffen gab es zwei Explosionen. Das eine Mal bei der Darstellung von Zn-Azid, vermutlich infolge Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure, das andere Mal bei Cd-Azid, das aus nicht angebbaren Ursachen nach längerem Stehen spontan explodierte, glücklicherweise vor Einschieben des Präparates in die Festkörperapparatur. Im übrigen hatten wir trotz längerer Belichtung keinerlei Anstände.

Die mit destilliertem H_2O hergestellten *wäßrigen Lösungen* der Alkalisalze wurden mit gereinigter Aktivkohle in der Wärme behandelt und nach dem Erkalten durch Blaubandfilter filtriert. Die Konzentrationen der Lösungen waren: Na 3,0 g in 8 ccm; K 2,5 g in 7 ccm; Rb 0,65 g in 6 ccm; Cs 2,4 g in 12 ccm.

Die Spektroskopierung erfolgte bei den Kristallpulvern in der Festkörperapparatur F_1 (Hge-Erregung, Aufstrahlungsmethode) und, wenn möglich, auch in F_2 (Hgk-Erregung, Durchstrahlung, gekreuzte Filter), bei den Lösungen in der Normalapparatur N. Die Expositionszeiten betrugen in F_1 48 bis 56 Stunden, nur bei $Zn(OH)N_3$ 96 Stunden; in N 9 bis 22 Stunden; in den letzteren Fällen kam es uns weniger auf die Vollständigkeit der Spektren, die im Hinblick auf den meist starken Untergrund der Lösungsaufnahmen ohnedies kaum zu erreichen ist, als vielmehr auf die genaue Bestimmung des Frequenzwertes für ω_1 an. Hierauf wurde auch bei den Kristallpulveraufnahmen große Sorgfalt angewendet; der besseren Vergleichbarkeit wegen wurden nur die Hge-

[5] *A. Petrikaln*, Z. Physik. **37**, 610 (1926).

Tabelle 1. Frequenzen der krystallinen Azide $X \cdot N_3$ und $X(N_3)_2$.

X	Platte	?	ω_2	$2\,\omega_2$	ω_1	ω_3
$^{\varepsilon}N \cdot X$						
Li	F_1 695, F_2 431	—	—	1277 (0) (*e*)	1368,7 (7) (*k*, *f*, *e*)	—
Na	F_1 685, F_2 429	—	—	1267 (00) (*k*, *e*)	1358,4 (6) (*k*, *i*, *f*, *e*)	—
K	F_1 698	—	—	1273 (3) (*e*)	1343,6 (9) (*f*, *e*)	—
Rb	F_1 712	—	—	1271 (1) (*e*)	1338,8 (4) (*e*)	—
Cs	F_1 699a	—	—	1267 (0) (*e*)	1328,6 (3) (*e*)	—
Zn·OH	F_1 716	603 (1) (*e*)	—	1269 (0) (*e*)	1334,0 (2) (*e*)	—
$^{\varepsilon}N \cdot X \cdot {}^{\varepsilon}N$						
Ca	F_1 699	592 ($^1/_2$) (*e*)	—	1267 (0) (*e*)	1380,5 (3) (*f*, *e*)	—
Sr	F_1 711	507 (1) (*e*)	—	1273 (1) (*e*?)	1372,7 (10) (*f*, *e*)	—
Ba	F_1 687, F_2 430	795 (0) (*e*)	—	1278 (00) (*e*)	1354,4 (3) (*k*, *e*)	—
Pb	F_1 686	—	628 ($^1/_2$) (*e*)	1254 (0) (*e*?)	1350,6 (12) (*f*, *e*)	2006 ($^1/_2$) (*e*)

Ergänzung zu Zn·OH: 678 ($^1/_2$) (*e*?) und 3558 (00?) = ν (OH).

erregten Linien zur eigentlichen Frequenzbestimmung verwendet und durch Beobachtungshäufung und sonstige Vorsichtsmaßnahmen die Genauigkeit der Angabe auf etwa $\pm 0{,}5$ cm^{-1} gesteigert.

Diskussion der Ergebnisse.

Im linearen, zentrisch-symmetrischen Azid-Ion

$$\overset{(-)}{|\overline{N}}\overset{(+)}{=}N\overset{(-)}{=}\overline{N}|$$

das im Hinblick auf die Ergebnisse der röntgenographischen Analyse der Kristallstruktur von NaN_3 und KN_3 von *Hendricks* und *Pauling*[6] unter Durchbrechung des Oktettprinzips auch als

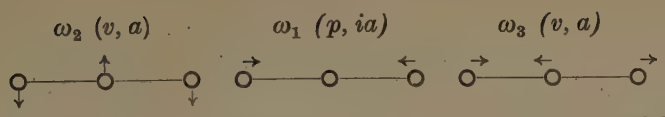
$$\overset{(-)}{|\overline{N}—\underline{\overline{N}}—\overline{N}|}$$

bzw.

$$\overset{(--)}{|\overline{N}}\overset{(+\,+\,+)}{——}N\overset{(--)}{——}\overline{N}|$$

formuliert wurde, ist bekanntlich sowohl die zweifach entartete Deformationsschwingung ω_2 als die unsymmetrische Valenzschwingung ω_3 *Raman*-inaktiv; nur die totalsymmetrische Valenzschwingung ω_1 ist im *Raman*-Spektrum zu erwarten:

[6] *St. B. Hendricks* und *L. Pauling*, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2904 (1925).



In den *Lösungen* der Alkaliazide XN_3 wurden für ω_1 die folgenden Werte gemessen:

X:	Na	K	Rb	Cs
Platte:	N 3600	N 3601	N 3605	N 3604
ω_1 in cm^{-1}:	1340,1 (12)	1338,8 (10)	1337,4 (5)	1337,8 (5)

Es hat den Anschein, als ob dabei vielleicht ein eben noch außerhalb der Versuchsfelder liegender Gang der ω_1-Werte als Funktion des Kations zu bemerken sei.

Die an den *Kristallpulvern* gemessenen Linien sind in Tabelle 1 eingetragen. In allen Fällen wurde neben ω_1 ein Trabant beobachtet, der allerdings bei Sr und Pb auch als Hgg-ω_1 gedeutet werden könnte; in Übereinstimmung mit *Langseth*[3] dürfte er als Oberton $2\,\omega_2$ aufzufassen sein. Die Bedeutung der bei ZnOH, Ca, Sr, Ba auftretenden tiefen Frequenzen ist unklar. Nach *C. R. Bailey*[7] ist im kristallinen NaN_3 die Frequenz ω_1 ultrarot-inaktiv, wie es für ein lineares, symmetrisches Dreimassenmodell zu erwarten ist.

Dagegen dürften die Verhältnisse im Bleiazid anders liegen. Es scheinen sowohl $\omega_2 = 628$ ($^1/_2$) als $\omega_3 = 2006$ ($^1/_2$) im *Raman*-Effekt aktiv zu sein. Und nach *Garner-Gomm*[8] ist mindestens in der β-Form auch ω_1 ultrarot-aktiv, da als Absorptionsspektrum angegeben wird:

	ω_1	ω_3	$\omega_2 + \omega_3$	$\omega_1 + \omega_3$
Pb-α-Azid	—	2080	2702	3420
Pb-β-Azid	1352	2040	2702	3400

wobei nach *Sutherland* und *Penney*[7] 2702 als $\omega_2 + \omega_3 = 628 + 2080$ und 3420 als $\omega_1 + \omega_3 = 1350 + 2080$ aufgefaßt werden kann, vorausgesetzt, daß das Ion *kein* Symmetriezentrum besitzt. Der große Frequenzunterschied zwischen den in Absorption (2080 bzw. 2040) und im *Raman*-Spektrum (2006) gemessenen Werten für ω_3 ist allerdings bedenklich. Wir sind vorläufig der Meinung, daß man es bei $Pb(N_3)_2$ weniger mit einem echten Salz als eher mit einer kovalenten Verbindung zu tun habe, so daß in

$$-\mathrm{Pb}-\overset{(+)}{\overline{\mathrm{N}}}=\mathrm{N}=\overset{(-)}{\overline{\mathrm{N}}}| \quad \leftrightarrow \quad -\mathrm{Pb}-\overset{(-)}{\underline{\mathrm{N}}}-\overset{(+)}{\dot{\mathrm{N}}}=\mathrm{N}|$$

die Symmetrie von N_3 gestört ist.

---

[7] Mitgeteilt von *G. B. B. M. Sutherland* und *W. G. Penney*, Proc. Roy. Soc. (London) **156**, 678 (1936).

[8] *Garner-Gomm*, J. chem. Soc. London **1931**, 2133.

Von Interesse ist ferner die in Tabelle 1 bemerkbare starke Abhängigkeit des ω_1 vom Kation; wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, wächst ω_1 mit abnehmendem Kationenradius *(Goldschmidt)* und zunehmender Ladung.

I	ω_1	r	II	ω_1	r
Li	1369	0,78	Be	Nicht bearbeitet	
Na	1358	0,98	Mg	Nicht bearbeitet	
K	1344	1,33	Ca	1381	1,06
Rb	1339	1,49	Sr	1373	1,27
Cs	1329	1,65	Ba	1354	1,43

Trägt man ω_1 als Funktion von $1/r$ auf, dann erhält man parabelartige Kurven, die aber nicht, wie man wegen des verschwindenden Einflusses eines unendlich entfernten Kations erwarten sollte, gegen die $1/r$-Achse konvex, sondern konkav sind. Es ist zudem überhaupt verwunderlich, daß sich glatte Kurven ergeben, da doch mindestens beim Übergang vom Na- zum K-Salz die Kristallform wechselt: Nach *Hendricks* und *Pauling*[6] kristallisiert NaN_3 rhomboedrisch mit einem, KN_3 tetragonal mit vier Molekülen im Elementarparallelepiped.[9]

Ein Zusammenhang zwischen den durch die Frequenzen bestimmten Schwingungseigenschaften des Anions N_3 und der Explosivität des Salzes bzw. seiner Eignung zum Initialzünder ist nicht ersichtlich. Der sprunghaften und starken Änderung der Explosivität beim Übergang von einem Kristallsalz zum andern steht die stetige und schwache Änderung der Frequenzen, d. i. also der mechanischen Bindungsfestigkeit gegenüber. Ebensowenig spiegelt sich der beim Lösen des Salzes eintretende fast völlige Verlust der Explosivität in den Frequenzeigenschaften wider.

Wenn also auch der so stark exotherme Zerfall des Anions für die freiwerdende Energie verantwortlich ist, so ist doch die Fähigkeit zum plötzlichen Zerfall eines ganzen Molekülhaufens nicht in der Struktur des Anions, sondern offenbar in der durch das Kation dirigierten Struktur des Kristalls zu suchen. Vermutlich müssen mehrere Eigenschaften, etwa die Zerfallsgeschwindigkeit des Anions, die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Explosionswelle *und* die Abstände im Gitter aufeinander abgestimmt sein. Man sollte versuchen, ob nicht eine durch Einbau einer Fremdsubstanz bewirkte Veränderung des Gitterabstandes die Explosivität beeinflußt.

[9] Vgl. auch Handbuch der Physik, Bd. XXIV, S. 346/47.

Über eine Statistik der Verdeckungen und über die statistische Ableitung des Lambert-Beerschen Absorptionsgesetzes.

Von

A. Dobrowsky (Wien).

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Betrachten wir einen Flüssigkeitsbereich mit emulgierten Teilchen (eT), der von parallelem Licht durchstrahlt wird. Der Anteil des durchgelassenen Lichtes ist dann von den gegenseitigen Verdeckungen abhängig und diese sind wieder durch den jeweiligen Verteilungszustand der eT bestimmt.

Es mögen die Lichtverhältnisse in einem solchen Raum in Abhängigkeit von der zufälligen Verteilung der eT untersucht werden. Um die Sache übersichtlicher zu gestalten, machen wir vorläufig drei vereinfachende Annahmen, auf die wir später noch zurückkommen:

1. Jedes der als gleichgroß angenommenen eT soll das Licht vollkommen absorbieren, auch die Oberfläche soll kein Reflexionsvermögen besitzen.

2. Um nicht mit teilweisen Verdeckungen rechnen zu müssen, stellen wir uns die eT als Würfel vor, eine Fläche soll immer senkrecht auf das einfallende Licht zu stehen kommen. Dazu wollen wir nur mit solchen Anordnungen der Würfel rechnen, bei denen die Projektionen der Würfelzentren ein quadratisches Netz bilden. Damit sind Überschneidungen der geworfenen Schatten vermieden. Als Maß der Konzentration nehmen wir das Verhältnis der emulgierten Phase (V_e) zum Gesamtvolum (V), das aus der emulgierten und zusammenhängenden Phase (V_z) besteht,

$$c = \frac{V_e}{V_e + V_z}. \tag{1}$$

3. Nun teilen wir den Raum in Prismen vom Volum

$$v_p = \frac{v_e}{c} \tag{2}$$

v_e soll das Volumen eines individuellen eT sein. Das Ganze kommt darauf hinaus, daß man Mikroräume errichtet, die durchschnittlich ein einziges eT enthalten. Über die Form der Mikroräume machen wir nur die Annahme, daß der Raum sich nicht in der Lichtrichtung erstrecken soll. Ein eT kann im Mikroraum nur

$$Z = \frac{1}{c} \tag{3}$$

verschiedene Stellungen einnehmen, deren Projektionen in der Lichtrichtung sich nicht decken sollen.

Nach diesen Voraussetzungen müßten wir die durchschnittliche Lichtabsorption im Raum berechnen können, wenn uns das Zufallsgesetz bekannt wäre, nach dem die eT in raschem zeitlichem Wechsel die möglichen einzelnen Mikroräume besetzen. Wir benötigen die Kenntnis der relativen Häufigkeit der mit unseren Voraussetzungen verträglichen eT-Anordnungen, die man bei sehr oft wiederholten Beobachtungen auffinden könnte.

A. Ableitung des *Lambert-Beer*schen Absorptionsgesetzes durch Spielen mit einem Würfel.

Um über die durch das Spiel des Zufalls geregelte und für die Lichtdurchlässigkeit entscheidende Stellung der eT im Mikroraum etwas zu erfahren, können wir ein Zufallsgerät, das sich für mehrere (n) unter sich gleich wahrscheinliche Zustände entscheiden kann, betätigen. Ein solches Zufallsgerät ist für $n = 2$ eine Münze (Kopf und Adler), für $n = 6$ ein Würfel, für $n = 37$ ein Roulette, auf jeden Fall aber ein Sack mit n Nummern, deren stets eine gezogen und wieder zurückgelegt wird.

Wenn wir uns der Bequemlichkeit halber für den Würfel entscheiden, so werden wir das zufällige Erscheinen der sechs Würfelflächen mit der zufälligen Besetzung von sechs verschiedenen Stellungen im Mikroraum in Analogie setzen können. Damit ist nach Formel 2 die Konzentration $c = 1/6$ festgelegt. Die Augenzahlen der aufeinander folgenden Würfe können wir dann den Besetzungsstellen der aufeinander folgenden Mikroräume zuteilen. Die im p-ten Wurf geworfene Augenzahl identifizieren wir einfach mit dem Vorhandensein eines eT in der n-ten Stellung des p-ten Mikroraumes. Wir würfeln so lange, bis jede Würfelfläche erschienen ist, das heißt, bis durch Besetzung aller sechs Stellungen eine vollkommene Verfinsterung des dahinter liegenden Raumes eingetreten ist. Dann brechen wir die Serie ab, denn die Art der Besetzung der noch folgenden Mikroräume brächte in optischer Hinsicht nichts Neues. Die durch eine Serie charakterisierte Mikroverteilung ordnen wir einem momentanen Zustand zu, die der nächsten Serie einem darauffolgenden Moment, der zeitlich so weit von dem ersten getrennt sei, daß eine Wahrscheinlichkeits-

nachwirkung ausgeschlossen ist, d. h., daß während dieser Zeit die mittlere Wegstrecke des eT größer sei als die Längserstreckung des Mikroraumes.

Wir erhalten so Verteilungen, die durch das Gesetz des Zufalls bestimmt sind. Wir werden erwarten können, aus der Betrachtung einer großen Anzahl derartiger Verteilungen das allgemeine Absorptionsgesetz aufzufinden.

Folgendes läßt sich sofort voraussagen: Bei der ersten Betätigung des Zufallsgerätes muß eine von den n Bedingungen eintreten. Das setzen wir in Analogie mit einer Verfinsterung von $1/n$ des ersten Mikroraumes. Das Weitere muß sich zwischen zwei Extremen abspielen. Das Extrem der schnellsten gänzlichen Verdunkelung wird dann erreicht, wenn in den ersten n Mikroräumen n verschiedene Stellungen besetzt sind, die Wahrscheinlichkeit ist dafür

$$\frac{n!}{n^n}.$$

Das Extrem der geringsten Verdunkelung tritt dann ein, wenn in p Mikroräumen immer dieselbe Stellung besetzt ist, die Wahrscheinlichkeit dafür ist $\frac{1}{n^p}$.

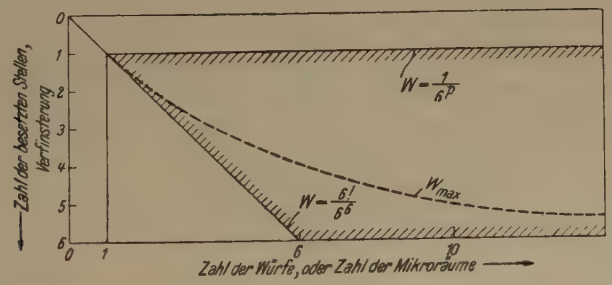


Abb. 1. Der Wahrscheinlichkeitsbereich für $n = 6$ ist schraffiert. W_{max} zeigt den wahrscheinlichsten Verlauf.

Nun zu den Versuchen:

In den ersten drei gewürfelten Serien erschienen die Augenzahlen:

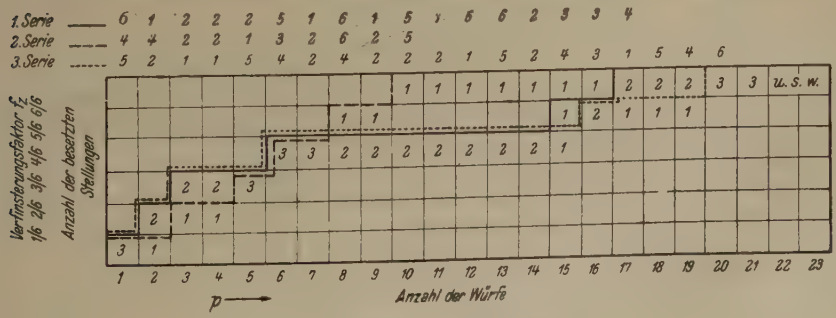


Abb. 2. Schema von 3 Wurfserien.

Auf das Optische übertragen bedeutet die Serie 1 folgendes: Im 1. Wurf ($p = 1$) erschien eine 6, daher denken wir uns im 1. Mikroraum die Stellung 6 mit einem eT besetzt. Von den $n = 6$ Stellungen im Mikroraum ist damit eine besetzt ($z = 1$) und $^1/_6$ des auffallenden Lichtes wird absorbiert. Durch den 2. Wurf ($p = 2$), es erschien eine 1, wird im 2. Mikroraum die Stellung 1 besetzt, womit im Ganzen zwei verschiedene Stellungen besetzt sind ($z = 2$) und $^2/_6$ des Lichtes absorbiert werden. Durch den 3. Wurf wird $z = 3$. Da aber im 4. und 5. Wurf eine 2 erscheint und wir demgemäß im 4. und 5. Mikroraum die Stellungen 2 besetzen müssen, ändert sich optisch nichts, die Zahl der verschieden besetzten Stellungen bleibt $z = 3$; denn das im 3. Mikroraum auf Stellung 2 stehende eT hat bereits alles in die Reihe der Stellungen 2 fallende Licht abgeschirmt und alle in den folgenden Mikroräumen auf den Stellungen 2 stehenden eT liegen im Dunkeln, können also nichts absorbieren. Erst durch das Erscheinen einer bis dahin noch nicht erschienenen Augenzahl, nämlich der 5 im 6. Wurf, erhöht sich z auf 4, es werden $^4/_6$ des Lichtes absorbiert und dieser Zustand bleibt, da weiter nur schon früher erschienene Augenzahlen geworfen werden, unverändert bis zum 15. Wurf, wo zum erstenmal eine 3 geworfen wird und damit $z = 5$ wird. Jetzt ist nur noch die Stellung 4 in allen 15 Mikroräumen unbesetzt geblieben, die einzige Stellung, durch die noch Licht dringt. Nachdem im 17. Wurf auch diese Augenzahl erschienen ist, ist $z = n$ geworden, d. h., alle möglichen Stellungen sind besetzt und damit alles einfallende Licht absorbiert. Hiermit brechen wir die Serie ab, denn die Besetzung der noch folgenden Mikroräume ist optisch ohne Folgen.

Die drei ersten Serien sind im Schema der Abb. 2 zusammengefaßt.

Die aus S-Serien resultierende Verfinsterung im p-ten Mikroraum ist

$$F_p = \frac{\sum_1^n m_z \cdot f_z}{S} \tag{4}$$

mit der Nebenbedingung

$$S = \sum_1^n m_z \tag{5}$$

dabei soll m_z die Anzahl der Serien angeben, in denen bis zum p-ten Wurf einschließlich, z verschiedene Würfelflächen erschienen sind, also die in das Schema eingeschriebenen Zahlen.

f_z ist der Verfinsterungsfaktor und gleich

$$f_z = \frac{z}{n}. \tag{6}$$

Die Lichtstärke ist natürlich

$$J_p = 1 - F_p. \tag{7}$$

Tabelle 1. Schema von 300 Wurfserien.

p	Anzahl der besetzten Stellungen → z: 1/6	2/6	3/6	4/6	5/6	6/6	$F_{ges.}$	$F_{ber.}$	$J_{ges.}$	$J_{ber.}$
				Verfinsterungsfaktor f_z						
							0,0000	0,0000	1,0000	1,0000
1	300						1667	1667	8333	8333
	58	242					3011	3055	6989	6945
	10	122	168				4211	4213	5789	5787
	2	52	155	91			5189	5178	4811	4822
5	1	16	116	136	31		6000	5981	4000	4019
	1	4	66	160	66	3	6639	6651	3361	3349
		1	31	144	108	16	7261	7209	2739	2791
			10	126	129	35	7716	7675	2284	2325
			4	90	154	52	8078	8062	1922	1938
10			1	60	153	86	8450	8385	1550	1615
				36	159	105	8717	8654	1283	1346
				26	147	127	8894	8878	1106	1122
				24	124	152	9044	9065	0956	0935
				16	107	177	9228	9221	0772	0779
15				12	85	203	9394	9351	0606	0649
				8	69	223	9528	9459	0472	0541
				6	62	232	9589	9549	0411	0451
				5	55	240	9639	9624	0361	0376
				2	51	247	9694	9687	0306	0313
20				2	39	259	9761	9739	0239	0261
				1	33	266	9806	9783	0194	0217
				1	27	272	9839	9819	0161	0181
				1	24	275	9856	9849	0144	0151
					17	283	9905	9874	0095	0126
25					13	287	9928	9895	0072	0105
					11	289	9939	9913	0061	0087
					8	292	9956	9927	0044	0073
					5	295	9972	9940	0028	0060
					5	295	9972	9950	0028	0050
30					5	295	9972	9958	0028	0042
					4	296	9978	9965	0022	0035
					4	296	9978	9971	0022	0029
					3	297	9983	9975	0017	0025
					2	298	9989	9980	0011	0020
35						300	1,0000	0,9983	0,0000	0,0017

Anzahl der Würfe

Schema von 300 Wurfserien.

Es wurden nun 300 Serien gewürfelt, deren längste 34 Würfe umfaßte, das Ergebnis ersieht man aus Tabelle 1, mit den nach 4 und 7 aus den Spielen abgeleiteten Absorptionsverhältnissen F_{gef} und J_{gef}.

Trägt man J_{gef} gegen p auf, so erhält man eine zunächst steil abfallende Kurve, die sich langsam der Abszisse nähert. Nehmen wir aber ein Koordinatensystem mit einer logarithmisch geteilten Ordinate, so

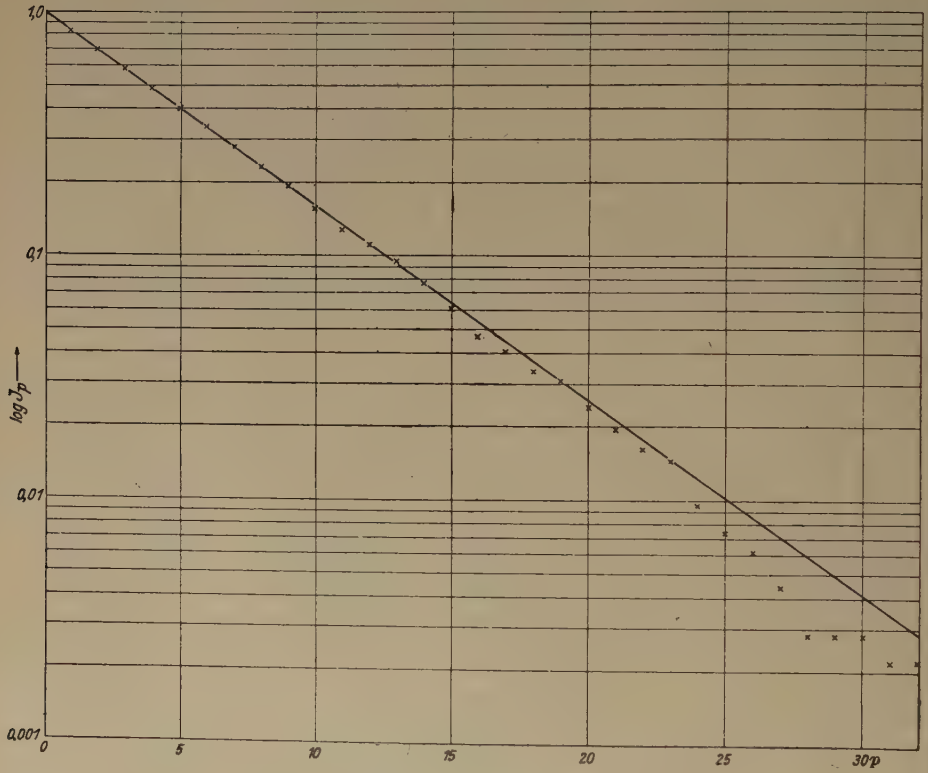


Abb. 3. J_p berechnet und aus den Würfelspielen gefunden.

erhalten wir eine Gerade (Abb. 3) und dieser, ohne Rechnung, nur durch das Würfelspiel erhaltene Befund, führt uns sofort zum optischen Absorptionsgesetz. $\frac{d \ln J}{dp}$ ist, wie man aus Tabelle 1 abliest, eine Konstante. Die Steigung der Geraden zwischen $p = 0$ und $p = 1$ folgt daraus, daß allgemein bei der ersten Betätigung eines der eingangs erwähnten Zufallsgeräte, eine von den n Möglichkeiten eintreten muß, daß es also, aufs Optische übertragen, zu einer Verfinsterung um eine Einheit der n-Einheiten kommen muß. $1/n$ ist aber nach 2 gleich der Konzentration c. Daher ist allgemein

$$\frac{J_1}{J_0} = \frac{n-1}{n}. \tag{8}$$

In unserem Fall muß $J_1 - J_0 = -1/6$ betragen und dies ist natürlich $-c$. Für den Bereich von $p = 0$ bis $p = 1$ war das von vornherein klar, die Auswertung der Würfelspiele zeigt aber, daß die Steigung auch darüber hinaus konstant bleibt, daß also

$$\frac{d \ln J}{dp} = -c \tag{9}$$

ist, woraus unmittelbar das *Lambert*sche Gesetz mit der *Beer*schen Erweiterung

$$J_p = J_0 e^{-cp} \tag{10}$$

folgt.

In Abb. 3 weicht die experimentell gefundene Linie bei größeren p-Werten merklich von der Geraden ab, aber das ist bei der relativ geringen Anzahl von 300 Serien selbstverständlich, weil das statistische Material bei den seltener eintretenden Fällen verarmt. Bei einer größeren Serienanzahl würde das Gebiet der geraden Linie weiter hinausgeschoben, aber nach einer gewissen Grenze wären die vorliegenden experimentellen Werte ebenso lückenhaft. In gleicher Art ist es auch der geringen Serienanzahl zuzuschreiben, daß die längste beobachtete Serie nur 34 Würfe umfaßt. Theoretisch müßten nach (unendlich) langen Zeiten sich auch (unendlich) lange Serien einstellen.

B. Um den statistisch zu erwartenden Wert von $J_p(n)$ zu berechnen, wollen wir unter Beibehaltung der in Teil A getroffenen Annahmen die Zahl aller überhaupt denkbaren Verteilungen in Vergleich setzen mit der Wahrscheinlichkeit der einzelnen möglichen Verteilungsarten mit Berücksichtigung ihres jeweiligen Verfinsterungswertes.

Die Frage ist: Auf wieviel Arten können p Kugeln auf z Schalen verteilt werden, die ihrerseits auf n Plätze gestellt werden können, wenn auf jedem Platz nur für eine Schale Raum ist?

Dazu sind folgende Teilfragen zu beantworten:

1. In wieviel Verteilungen lassen sich p Kugeln in z Schalen legen? Gleichbedeutend ist die Frage: Auf wie viele Arten läßt sich die Zahl p in z Summanden zerlegen? ($z \leqq p$). Dies soll auf q Arten möglich sein, q muß durch Probieren gefunden werden.[1] Für jede der q Verteilungsarten besteht die Bedingung

$$\sum_1^z a\, S_a = p. \tag{11}$$

2. Auf wie viele Arten können z Schalen, unter denen sich g_1, $g_2 \cdots$ gleiche befinden, auf n Plätze gestellt werden, wenn auf jeden Platz nur

[1] Für dieses Diszerptionsproblem gibt es nur für $z \leqq 3$ Formeln.

Tabelle 2. Berechnung aller

Gesamtabsorption $\frac{50{,}700.551}{60{,}466.176} =$

z = Zahl der Summanden	Summanden s_z, a, a	q_z = Anzahl der Zerlegungen in z Summanden $\binom{n}{z}$	g = Anzahl der gleichen Summanden g_1 g_2	$\frac{z!}{g_1!\,g_2!}$	1. Kontrolle $\sum_1^{q_z} \frac{z!}{g_1!\,g_2!} = \binom{p-1}{z-1}$	$\binom{n}{z}\frac{z!}{g_1!\,g_2!}$	$\frac{p!}{s_1!\,s_2!\ldots s_z!}$
1	10	1 $\binom{6}{1} = 6$	0 0	1	$1 = \binom{9}{0}$	6	1
2	91	$\binom{6}{2} = 15$	0 0	2		30	10
	82		0 0	2		30	45
	73	5	0 0	2	$9 = \binom{9}{1}$	30	120
	64		0 0	2		30	210
	55		2 0	1		15	252
3	811	$\binom{6}{3} = 20$	2 0	3		60	90
	721		0 0	6		120	360
	622		2 0	3		60	1260
	631	8	0 0	6	$36 = \binom{9}{2}$	120	840
	541		0 0	6		120	1260
	532		0 0	6		120	2520
	442		2 0	3		60	3150
	433		2 0	3		60	4200
4	7111	$\binom{6}{4} = 15$	3 0	4		60	720
	6211		2 0	12		180	2520
	5311		2 0	12		180	5040
	5221		2 0	12		180	7560
	4411	9	2 2	6	$84 = \binom{9}{3}$	90	6300
	4321		0 0	24		360	12600
	4222		3 0	4		60	18900
	3331		3 0	4		60	16800
	3322		2 2	6		90	25200
5	61111	$\binom{6}{5} = 6$	4 0	5		30	5040
	52111		3 0	20		120	15120
	43111		3 0	20		120	25200
	42211	7	2 2	30	$126 = \binom{9}{4}$	180	37800
	33211		2 2	30		180	50400
	32221		3 0	20		120	75600
	22222		5 0	1		6	113400

Komplexionen für den Fall $n=6$, $p=10$.

= 83,85% ber. (nach 19)
= 84,50% gef. (nach Abb. 5).

$K_{z,q}$	$\sum_1^q K_{z,q}$	ber. $F_z = 100\,\frac{\Sigma K_{z,q}}{n^p}$	t_z = Verfinsterungsfaktor = z/n	$\sum_1^q K_{z,q} \cdot t_z$	gef. F_z aus den Würfelspielen Abb. 5
6	6	10^{-5}	$\frac{1}{6}$	1	—
300 1350 3600 6300 3780	15330	0,025	$\frac{2}{6}$	5110	—
5400 43200 75600 100800 151200 302400 189000 252000	1119600	1,7	$\frac{3}{6}$	559800	1 : 3 = 0,3
43200 453600 907200 1360800 567000 4536000 1134000 1008000 2268000	12277800	20,3	$\frac{4}{6}$	8185200	60 : 3 = 20,0
151200 1814400 3024000 6804000 9072000 9072000 680400	30618000	50,7	$\frac{5}{6}$	25515000	153 : 3 = 51,0

z = Zahl der Summanden	Summanden s_z, q, a	q_z = Anzahl der Zerlegungen in z Summanden $\binom{n}{z}$	g = Anzahl der gleichen Summanden $g_1\ g_2$	$\frac{z!}{g_1!\,g_2!}$	1. Kontrolle $\sum_q \frac{z!}{g_1!\,g_2!} = \binom{p-1}{z-1}$	$\binom{n}{z}\frac{z!}{g_1!\,g_2!}$	$\frac{p!}{s_1!\,s_2!\ldots s_z!}$
6	511111	$\binom{6}{6}=1$	5 0	6		6	30240
	421111		4 0	30		30	75600
	331111	5	4 2	15	$126=\binom{9}{5}$	15	100800
	322111		3 2	60		60	151200
	222211		4 2	15		15	226800

2. Kontrolle $\sum_1^q \sum_1^z \binom{n}{z} \frac{z_q!}{g_1!\,g_2!} = \frac{(n+p-1)!}{(n-1)!\,p!} = 3003$

3. Kontrolle $\sum_1^z \sum_1^q K_{z,q} =$

eine Schale gestellt werden kann? Entweder überlegt man so: Auf wie viele Arten kann man aus n vorhandenen Plätzen z Plätze für die Schalen herausgreifen? Dies ist auf $\binom{n}{z}$ Arten möglich. Auf wieviel Arten kann man die $\binom{n}{z}$ gewählten Plätze mit z Schalen besetzen, wenn unter diesen $g_1, g_2 \ldots$ gleiche sind?

Dies ist auf $\frac{z!}{g_1!\,g_2!\ldots} = \frac{z!}{\prod_1^i g_i!}$ Arten möglich. Daher lautet die Antwort auf 2

$$\binom{n}{z}\frac{z!}{\prod_1^i g_i!}. \tag{12}$$

Oder man kann so verfahren: Durch Variation ohne Wiederholung können die Schalen in $\frac{n!}{(n-z)!}$ facher Weise aufgestellt werden. Sind $g_1, g_2 \ldots$ gleiche darunter, ist dann mit $\frac{1}{g_1!\,g_2!\ldots}$ zu multiplizieren, das gibt

$$\frac{n!}{(n-z)}\frac{1}{\prod_1^i g_i!}, \tag{13}$$

was mit dem vorhin erhaltenen Ausdruck identisch ist.

3. Auf wie viele Arten können p numerierte Kugeln in z Schalen gelegt werden, wenn die einzelnen Schalen $s_1, s_2, s_3 \ldots\ldots s_z$ Kugeln enthalten? Dies ist auf

$$\frac{p!}{s_1!\,s_2!\ldots s_z!} = \frac{p!}{\prod_1^z s_i!}. \tag{14}$$

Arten möglich.

$K_{z,q}$	$\sum_1^q K_{z,q}$	ber. $F_z = 100 \frac{\sum K_{z,q}}{n^p}$	f_z = Verfinsterungsfaktor = z/n	$\sum_1^q K_{z,q} \cdot f_z$	gef. F_z aus den Würfelspielen Abb. 5
181440 2268000 1512000 9072000 3402000	16435440	27,3	$\frac{6}{6}$	16435440	86 : 3 = 28,7
$= n^p = 60466176$		100,0		50700551	

Daran schließt sich noch:

4. Der wievielte Teil aller ursprünglich vorhandenen n Plätze ist durch Schalen besetzt? Der Anteil der besetzten Plätze ist

$$\frac{z}{n} = f_z \tag{15}$$

und dies ist der Verfinsterungsfaktor.

Eine bestimmte Komplexion läßt sich auf

$$K_{z,q} = \binom{n}{z} \frac{z!}{\prod_1^i g_i!} \frac{p!}{\prod_{a=1}^z s_{z,q,a}!} \tag{16}$$

fache Weise realisieren. Da die Zahl aller überhaupt denkbaren Komplexionen

$$K = n^p \tag{17}$$

ist, ist die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung von z Plätzen, also einer Verfinsterung im Ausmaß von $\frac{z}{n}$ gleich

$$F_z = \frac{\sum_1^q K_{z,q}}{n^p}. \tag{18}$$

Die gesamte resultierende Verfinsterung ist

$$F = \frac{\sum_1^z \sum_1^q K_{z,q}}{n^p} \tag{19}$$

somit die Lichtintensität

$$J = 1 - \frac{\sum_1^z \sum_1^q K_{z,q}}{n^p}. \tag{20}$$

In Tabelle 1 ist die vollständige Berechnung des Falles $n = 6$, $p = 10$ durchgeführt, daneben sind die dem Würfelspiel entnommenen Werte angeführt. Die Übereinstimmung ist vorzüglich.

Die Tabelle zeigt auch die zeitlichen Lichtintensitätsschwankungen im Mikroraum; so z. B. wird es in einem Raum, in dem die emulgierte Phase $^1/_6$ des Gesamtvolumens ausmacht, ($n = 6$) in einer Durchstrahlungstiefe von 10 Teilchendurchmessern ($p = 10$) in 27,3% aller Momenten zur vollkommenen Verfinsterung kommen und in 1,7% zur halben Intensität usw.

Die bisher gemachten Vereinfachungen lassen sich natürlich auch auf kugelförmige Teilchen übertragen, wobei sich nur Konstanten ändern. So kommt es zu einer halben Verdeckung der Projektionsfläche schon bei einem Abstand der Mittelpunkte von 0,404 Durchmessern (beim Würfel 0,5). Bei Verdopplung dieser Abstände ist die Verdeckung beim Würfel eben null, bei der Kugel rasch abfallend noch 4%.

Im übrigen zeigt die Erfahrung, daß wir die Vereinfachungen auch auf Moleküle und Ionen anwenden können.

Zusammenfassung.

Die Lichtabsorption in einer Emulsion oder Lösung ist von der Anordnung der absorbierenden Teilchen abhängig.

Die Wahrscheinlichkeit der Anordnungen wird in Teil A durch Betätigung eines Zufallmechanismus (Würfel) erforscht, woraus sich ohne Rechnung das *Lambert-Beer*sche Gesetz ergibt.

In Teil B folgt die Rechnung nach den Prinzipien der Kombinatorik.

Die erhaltenen Resultate gehen insofern über das *Lambert-Beer*sche Gesetz hinaus, als sie die zeitlichen Schwankungen der Lichtintensität in Mikroräumen erkennen lassen.

Biologisch wichtige Fettstoffe im Getreidekeim.

Von
W. Halden.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.

(Eingelangt am 29. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Die Gegenwart gesundheitsfördernder Fettstoffe im Getreidekorn war schon unseren Vorfahren bekannt, wie aus manchen alten Schriften über Brotbereitung hervorgeht. So findet sich in einem Aufsatz einer Familienzeitschrift aus dem Jahre 1813, in dem über ein Verfahren zur Herstellung eines kräftigen Brotes berichtet wird,[1] der Hinweis, daß „die Kleye oder Hülse des Getreides ein Öl enthält, welches imstande ist, die Nerven des Magens und mit diesen die Nerven des ganzen Körpers in größere Lebenstätigkeit zu setzen". Gemeint ist hier das hochwirksame Öl des Getreidekeimes mit seinem Reichtum an Vitaminen und anderen fettlöslichen Wirkstoffen, unter denen höher-ungesättigte Fettsäuren, Phosphatide (Lecithin) und Tokopherole für die Gesamtversorgung mit Fettstoffen von besonderer Bedeutung sind. Der Fettanteil im Roggen- und Weizenkeim liegt bei etwa 9 bis 11% (im Maiskeim weit höher) und besteht neben Glyceridfetten, Phosphatiden und deren Fettsäuren aus geringen Mengen von Sterinen (Ergosterin, Sitosterin), Carotinoiden, wachsartigen Lipoiden und Kohlenwasserstoffen.

Der Fettgehalt des Kornes und seiner Verarbeitungsprodukte hängt von der darin enthaltenen Menge an lipoidreicher Keimsubstanz und an Aleuronschicht ab, die nach Ansicht mancher Botaniker eine Fortsetzung des Keimgewebes bildet. Aus Tabelle 1 sind die Fettgehalte von Roggenvermahlungsprodukten und daraus hergestellten Broten zu entnehmen.

I. Höher-ungesättigte Fettsäuren im Getreidekeim.

Auf die biologische Bedeutung der höher-ungesättigten Fettsäuren wurde erstmalig von *H. M. Evans* und *G. O. Burr*[2] hingewiesen, denen

[1] Der Aufmerksame, Steirische Familienzeitung vom 20. 2. 1813.
[2] Proc. Soc. exp. Biol. Med. **25**, 41, 390 (1928).

Tabelle 1. Fettgehalte in Roggenkeimen und verschiedenen Roggenerzeugnissen.[3]

	Gesamtfett %
Roggenkeime (Posch — Hartberg)	9,6 bis 10
Roggenvollkornschrot Type 1800	1,5
Roggenmehl Type 1150	1,2
Roggenvollkornbrot (Regula — Graz)	0,9
Simonsbrot (Wien — Kagran)	0,8
Knäckebrot	0,6

sich zahlreiche andere Befunde in gleicher Richtung anschlossen.[4] Hiernach traten bei Versuchstieren durch Fütterung mit fettfreier Kost, die im übrigen sämtliche Nähr- und Wirkstoffe einschließlich der fettlöslichen Vitamine A, D und E enthielt, schwere Störungen (Wachstumsstillstand, Albuminurie, Hautschäden, Dermatitis, Akrodynie) auf, die hauptsächlich den jugendlichen Organismus betrafen. Heilung der Ausfallserscheinungen konnte durch Linolsäure und andere höher-ungesättigte Fettsäuren erfolgen,[5] während sich Ölsäure als wirkungslos erwies. Die wirksamen Fettsäuren[6] können durch den tierischen Organismus nicht synthetisiert werden;[7] dies geht auch aus den Beobachtungen von *K. Bernhard* und *Schönheimer*[8] hervor, wonach Versuchstieren längere Zeit Deuteriumverbindungen zugeführt wurden und hierbei *nur* die gesättigten Fettsäuren Deuterium aufnahmen, während isolierte Linolsäure und eine gleichfalls aus dem Körperfett abgetrennte Oktadekatriensäure Deuterium-frei blieben. Wichtige Ergebnisse wurden durch die Arbeiten von *P. Karrer* und *H. Koenig*[9] gewonnen, die Akrodynie bei

[3] *W. Halden* und *E. Schauenstein*, Fette u. Seifen **50**, 78 (1943).

[4] *G. O. Burr* und *M. M. Burr*, J. biol. Chemistry **82**, 345 (1929); **86**, 587 (1930). — *G. O. Burr, M. M. Burr* und *W. R. Braun*, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **28**, 905 (1931). — *H. M. Evans* und *L. Lepkowsky*, J. biol. Chemistry **92**, 615 (1931); **96**, 165, 179 (1932). — *G. O. Burr, M. M. Burr* und *E. S. Miller*, ebenda **97**, 1 (1932). — *H. M. Evans, S. Lepkowsky* und *E. A. Murphy*, ebenda **106**, 431, 445 (1934). — *F. Grandel*, Fette u. Seifen **46**, 150 (1939). — *Schneider, Steenbock* und *Platz*, J. biol. Chemistry **132**, 539 (1940). — *G. O. Burr*, Federation Proc. **1**, 224 (1942).

[5] *Hume, Nunn, Smedley-McLean, Henderson Smith*, Biochem. J. **34**, 879 (1940); vgl. *Dolly, Nunn, Smedley-McLean*, Biochemic. J. **34**, 1422 (1940). — *Mowry, Brode, Brown*, ebenda **142**, 679 (1942).

[6] Im neueren Schrifttum werden die lebenswichtigen höher-ungesättigten Fettsäuren als „essentielle" („essential fatty acids") bezeichnet, nachdem die ursprüngliche Bezeichnung „Vitamin F" fallen gelassen wurde.

[7] *H. M. Evans* und *S. Lepkowsky*, J. biol. Chem. **96**, 143, 157 (1932); **99**, 231 (1933). — *H. Hilditch* und Mitarbeiter, Biochemic. J. **33**, 493 (1939). — *G. O. Burr* und *A. J. Beber*, J. Nutrit **14**, 553 (1937).

[8] J. biol. Chemistry **133**, 707 (1940); s. a. *K. Bernhard, H. Steinhauser* und *F. Bullet*, Helv. chim. Acta **25**, 1313 (1942).

[9] Helv. chim. Acta **26**, 619 (1943).

Ratten mit 30 bis 40 mg Linolsäure pro Tag und Tier heilen konnten, wenn die Erkrankung nicht zu weit fortgeschritten war. Bei schwerkranken Tieren war die Heilung nur möglich, wenn außer Linolsäure und den in der *Steenbock*-Diät enthaltenen Vitaminen B_1 und B_2 auch noch die übrigen Vitamine des B-Komplexes (Adermin, Nicotinsäureamid, Pantothensäure) neben Cholinchlorid verabreicht wurden. Die von *P. Karrer* zum Vergleich herangezogenen, zum Teil eigens zu diesem Zweck synthetisierten Fettsäuren Δ^2-Phytensäure, $\Delta^{2,6}$-Phytadiensäure, $\Delta^{10,13}$-Nonadekadiensäure („Homolinolsäure") und $\Delta^{11,14}$-Eikosadiensäure vermögen die Linolsäure bei der Behandlung von Rattendermatitis (Akrodynie) nicht zu ersetzen. Aus der Unwirksamkeit der $\Delta^{11,14}$-Eikosadiensäure ergibt sich auch, daß diese im Organismus der Ratte nicht oder nicht in erheblichem Umfang durch β-Oxydation zu Linolsäure abgebaut wird.

Aus Tabelle 2 ergibt sich, daß in Roggen- und Weizenkeimölen sowie einigen „trocknenden" Ölen die höchsten Gehalte an doppelt-ungesättigten Fettsäuren (Linolsäuren) vorkommen.

Tabelle 2. Gehalte an Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure einiger pflanzlicher und tierischer Öle bzw. Fette.[10]

Fettrohstoff	Ölsäure	Linolsäure	Linolensäure
Walnuß	14 bis 18	63 bis 73	4 bis 10
Roggenkeim[11]	„ 10	52 „ 71,6	2 „ 11
Weizenkeim[11]	4 „ 18	57 „ 66	1,6 „ 5,5
Maiskeim[11]	18 „ 35	39 „ 61	1,5 „ 8,5
Mohn	27 „ 30	58 „ 65	—
Hanf	12 „ 14	53 „ 65	16
Lein	5 „ 20	17 „ 62	21 „ 50
Sonnenblume	32 „ 42	46 „ 58,5	—
Sojabohne	32 „ 36	52 „ 57	2 „ 5,8
Traubenkerne	32 „ 36	46 „ 55	—
Hagebuttensamen	8,4	54,2	32
Kürbiskern	25 „ 37	44 „ 45	—
Erdnuß	52 „ 80	18 „ 27,4	—
Mandel	81 „ 84	15 „ 20	—
Oliven	69 „ 84	9,7 „ 15,7	—
Haselnuß	80 „ 92	3 „ 10,6	—
Schweinefett	50 „ 60	10 „ 12	—
Milchfett (Butter)	27 „ 47	3,6 „ 5,8	—
Rindertalg	38 „ 49	2,6 „ 5,6	—
Hammeltalg	36 „ 47	3 „ 5	—

[10] *Ad. Grün* und *W. Halden*, Analyse der Fette und Wachse, Bd. II. Berlin: Springer-Verlag. 1929. — *A. Böhmer* und *J. Großfeld* in Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. IV. Berlin: Springer-Verlag. 1939.

[11] *H. Thaler* und *W. Groseff*, Fette u. Seifen **49**, 508 (1942); ebenda **50**, 432 (1943).

Von *E. Schauenstein* am Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz durchgeführte Versuche zeigten, daß ein nennenswerter Anteil (etwa 5%) der Linolsäurekomponente des Roggenkeimöles aus der 9,11-Linolsäure (mit konjugierten Doppelbindungen) bestehen dürfte, die man früher als „Provitamin F" bezeichnete. Die spektrographisch ermittelten Gehalte verschiedener Roggenerzeugnisse an solchen doppelt-ungesättigten Fettsäuren sind aus der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3. Prozentgehalte an 9,11-Linolsäure in verschiedenen Roggenerzeugnissen.[12]

	9,11-Linolsäure %
Roggenkeime (Posch — Hartberg)	0,14
Roggenvollkornschrot Type 1800	0,032
Roggenbackschrot Type 1800	0,030
Roggenmehl Type 1150	0,02
Mehlanteil im Roggenbackschrot	0,01
Simonsbrot (Wien — Kagran)	0,013
Knäckebrot Sorte D	0,012
Roggenvollkornbrot (Strauß — Graz)	0,011

II. Phosphatide in Getreidekeimen.

a) *Im Vergleich zu den Phosphatidgehalten anderer Nahrungsgüter* liegt — wie aus der Tabelle 4 ersichtlich — der Phosphatidgehalt im Getreide-

Tabelle 4. Phosphatid-P-Werte einiger Lebensmittel.

	Phosphatid-Phosphor in %	Daraus berechneter Phosphatidgehalt in %
Eidotter	0,40	10
Ganzes Ei	0,120	3
Sojabohnen (Vollsojamehl)	0,060 bis 0,080	1,5 bis 2
Nährhefe	0,060 „ 0,16	1,5 „ 4
Getreidekeim	0,047 „ 0,052	1,2 „ 1,3
Bohnen	0,045	1,1
Erbsen	0,044	1,1
Linsen	0,041	1,0
Rapssamen	0,040	1,0
Hafer	0,031	0,75
Hirse	0,024	0,60
Weißkraut (frisch)	0,0225	0,56
Karotten (frisch)	0,0202	0,50
Weizen	0,0211	0,52
Gerste	0,0208	0,51
Roggen	0,020	0,50
Roggenvollkornschrot	0,017	0,42
Roggenvollkornbrot	0,012	0,30
Milch (voll oder entrahmt)	0,006	0,15

[12] *W. Halden* und *E. Schauenstein*, Fette u. Seifen **50**, 78 (1943); vgl. *F. Grandel*, Fette u. Seifen **45**, 531 (1938).

keim verhältnismäßig hoch; er wird nur von demjenigen der Sojabohne, der Nährhefe und mancher tierischer Produkte (Ei) übertroffen.

Bei der Bestimmung des „alkohollöslichen" Phosphors erhält man für Roggenkeime Werte zwischen 0,095 bis 0,102%; diese entsprächen einem durchschnittlichen Phosphatidgehalt von 2,5%. In unseren Untersuchungen über Phosphatide[13] konnten wir jedoch beweisen, daß die mit Alkohol extrahierten P-haltigen Stoffe außer Phosphatiden noch andere nicht-lipoide Phosphorverbindungen enthalten. Somit liegen die durch bloße Alkoholextraktion ermittelten „Lecithin"-P-Werte sämtlich zu hoch. Der wahre Phosphatidgehalt wird auch nicht durch vorangegangene „Durchfeuchtung" des Untersuchungsmaterials[14] und nachfolgende Extraktion gefunden, sondern am besten durch kombinierte Benzol-Alkoholextraktion und nachfolgende Behandlung mit Äther, in welcher nur lipoider Phosphor nebst geringfügigen Mengen phosphorfreier Gefügebestandteile löslich ist. Durch präparative Aufarbeitung werden auch meist stark verunreinigte Phosphatidfraktionen erhalten; so gewannen *H. Friese* und Mitarbeiter[15] aus frischen Roggenkeimen ein „fast weißes Phosphatid", bei dessen Analyse für P der Wert von 2,8% und für N 1,5% gefunden wurde. Vergleicht man diese Werte mit den Durchschnittswerten des P- und N-Gehaltes natürlicher Phosphatide,[16] so ergibt sich, daß die von den genannten Verfassern ermittelten Zahlenwerte wesentlich unter denjenigen liegen, die für Cholin- und Colamin-Phosphatide kennzeichnend sind. Für den P-Gehalt liegen diese Werte um 4%, woraus sich der Umrechnungsfaktor 25 errechnet, mit welchem der analytisch ermittelte Phosphatid-P-Wert zu multiplizieren ist, um den Phosphatidgehalt zu bestimmen; für den N-Gehalt liegen die Zahlenwerte bei Lecithinen und Kephalinen zwischen 1,73 und 1,88% (Durchschnittswert 1,8%). Die von *Friese* und Mitarbeitern gefundenen Werte liegen für P um 30%, für N um rund 17% *tiefer* als die durchschnittlichen P- und N-Werte natürlicher Phosphatide. Die von *H. Friese* und Mitarbeitern angegebene Ausbeute von rund 3% „Phosphatid" aus frischen Roggenkeimen ist demnach auf ein durch nichtlipoide Begleitstoffe beschwertes Phosphatidgefüge zurückzuführen, dessen Anteil an reinem Phosphatid erheblich tiefer liegen muß. Auch die von den genannten Verfassern mitgeteilten Cholinwerte deuten auf weitgehende Verunreinigung der

---

[13] *W. Halden* und *K. Schilde*, III. Mitteilung über Phosphatide, Fette u. Seifen **48**, 446 (1941).

[14] Vgl. *F. E. Nottbohm* und *P. Mayer*, Z. Unters. Lebensm. **67**, 375 (1934). — *U. Hanke*, Mühlenlabor. **10**, 2 (1940).

[15] *H. Friese*, *R. Benze*, *H. Pommer* und *R. Wiebeck*, Zur Kenntnis der Inhaltsstoffe der Roggenkeime, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1996 (1942).

[16] Vgl. *Ad. Grün* in *Hefter-Schönfeld*, Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte, I, S. 456—516. Wien: Springer-Verlag. 1936.

Phosphatidfraktionen. So wird z. B. ein Cholingehalt des „ätherlöslichen Phosphatids" von 3,87% angegeben, während der Cholingehalt in einem Cholinphosphatid bei etwa 13,5% liegt und bei einer gleichteiligen Mischung von Lecithin und Kephalin noch ein Cholingehalt von 6 bis 7% gefunden werden müßte. Bei einer so weitgehenden Verunreinigung der durch Aceton gefällten Phosphatidfraktion ist das Verhältnis von P : N = 1 : 1,17 nicht genügend kennzeichnend, der höhere Anteil an N (als er einem reinen Monoaminophosphatid mit einem P : N-Verhältnis 1 : 1 entspräche) kann auf die verschiedensten Verunreinigungen, vor allem eiweißartiger Natur zurückzuführen sein.

Ein einfaches analytisches Verfahren zur Ermittlung des Phosphatidgehaltes in Cerealien und Leguminosensamen wurde von uns im Halbmikromaßstab vielfach angewendet und ergab auch für Roggenkeime brauchbare Ergebnisse;[17] hiernach liegen die Durchschnittswerte bei 0,047 bis 0,052% Phosphatid-P, entsprechend 1,2 bis 1,3% *Phosphatid im Getreidekeim.*

b) *Stabilität nahrungseigener Phosphatide.* Bei der Prüfung von Roggenkeimen, die längere Zeit auf höhere Temperaturen erhitzt wurden, fanden wir eine bemerkenswerte Resistenz des Phosphatidgefüges im natürlichen Verbande. So zeigte ein Muster Roggenkeime (mit 0,047% Phosphatid-P) nach etwa einstündigem Erhitzen auf 150 bis 160° C (wobei die Keime eine dunkelbraune Färbung annehmen) noch einen Phosphatid-P-Wert von 0,0225%, somit eine Abnahme um nur 52%. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit Versuchsergebnissen an Sojabohnen,[18] wobei nach zweistündigem Erhitzen auf 160° ein Abfall der Phosphatid-P-Werte um 50% festgestellt wurde. Aus dem natürlichen Verbande isolierte Phosphatide zeigen eine weit geringere Stabilität.

c) *Das Lipoidgefüge des Roggenkeimes als „Mehrstoffsystem".* Schon frühzeitig erkannte man, daß Lipoide ganz allgemein, vor allem jedoch die in natürlichen Lipoidgemischen enthaltenen Phosphatide zur Bildung größerer Komplexe geeignet sind, in denen außer lipoiden Stoffen auch Bestandteile anderer Art (Eiweiß, Kohlehydrate u. a.) zu sogenannten Mehrstoffsystemen („Cénapses" nach *M. A. Macheboeuf*) zusammentreten.[19] *H. Friese* und Mitarbeiter[20] erhielten bei der Extraktion frischer Roggenkeime außer reinen Lipoiden bis zu 11% „Kohlenhydrat-Amino-

[17] Vgl. *H. Duftschmid* und *W. Halden*, Fette u. Seifen **49**, 348 (1942). — *W. Halden* und *H. Hinrichs*, ebenda 697. — Über Mikro-Phosphatidbestimmungen s. *G. Gorbach*, Fette u. Seifen **51**, 53, 93 (1944).

[18] Unveröffentlicht (*W. Halden* und Mitarbeiter).

[19] *F. Hoppe-Seyler*, Medizinisch-chemische Untersuchungen, S. 215. Berlin. 1867. — *M. A. Macheboeuf*, Recherches sur les lipides, les stérols et les protéides du serum et du plasma sanguin. Thèse Fac. Sci. (Paris 1929). — *G. Sandor*, Le problème des protéides. Paris. 1934. — *A. Kleczkowski*, Biochem. Z. **299**, 311 (1938). — *St. J. von Przylecki* in Die Methoden der Ferment-

säure-Phosphorsäureverbindungen, die weder zu den echten, noch zu den wasserlöslichen Phosphatiden gehören". An Lipoiden wurden Sterine, wachsartige Produkte und ein ungesättigter Kohlenwasserstoff nachgewiesen.

III. Lipovitamine im Getreidekeim.

Vitamin A. Auf Grund der Untersuchungen von *A. Scheunert*[21] enthält der Getreidekeim „auch Vitamin A in reichlicher Menge", und zwar in Gestalt seiner Vorstufe Carotin. „Trotz dieses Vorkommens ist aber der Vitamin-A-Gehalt praktisch ohne Bedeutung. Der mengenmäßige Anteil des Keimes am ganzen Korn ist so gering, daß selbst in einem Vollkornmehl das Vitamin A nicht deutlich nachgewiesen werden kann".[21]

Vitamin D. Die Vorstufe Ergosterin ist im Getreidekeim ebenfalls vorhanden.[21]

Vitamin E. Die Gegenüberstellung der Tabelle 5 zeigt, daß der Getreidekeim die reichste natürliche Vitamin-E-Quelle ist.

Tabelle 5. Vergleichende Vitamin-E-Wirksamkeit einiger Nahrungsgüter.[22]

	Vitamin-E-Einheiten je 100 g
Weizenkeimöl	1350
Weizenkeime	400
Grüner Salat, getrocknet	250
Grüner Salat, frisch	40
Erdnüsse	100
Brunnenkresse	50
Sojabohnenöl	50 bis 100
Leinöl	50 „ 100
Schweinefett	20 „ 30
Rindsmuskel	20 „ 30
Rindsleber	10 „ 20
Rindsniere	10 „ 20

Von *K. H. Wagner* wurde für Weizenkeimöl ein Gehalt von 800 mg% Vitamin E angegeben, während wir im Roggenkeimöl etwa 1050 mg% Tokopherol nach dem Verfahren von *H. W. Meenen*[23] fanden. Das Ver-

---

forschung, Bd. 1 (herausgegeben von *E. Bamann* und *K. Myrbäck*), S. 432. Leipzig: Georg Thieme. 1941. — Vgl. auch *W. Halden* und Mitarbeiter, Fette u. Seifen **51**, 96 (1944).

[20] *H. Friese, R. Benze, H. Pommer* und *R. Wiebeck*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1996 (1942).

[21] Die Ernährung **1**, 54 (1936).

[22] *W. John*, Naturwiss. **26**, 449 (1938).

[23] Fette u. Seifen **48**, 608 (1941).

hältnis dieser Zahlenwerte steht in Übereinstimmung mit den Befunden von *J. Litzendorff* und *E. Schneider*, die in Weizen- bezw. Roggenkörnern Tokopherolgehalte von 6,5 mg% bezw. 10 mg% ermittelten.[24] Für Weizenvollkornschrot lag bei einem Wassergehalt von 15% der Tokopherolgehalt bei 7,5 mg%. In Haferkörnern wurden von diesen Verfassern 17,5 mg% Tokopherol gefunden.

IV. Ranzigkeitsschutz von Getreidekeimen.

Schon zu Beginn der Vitamin-E-Forschung wurde erkannt,[25] daß dieser fettlösliche Wirkstoff eine Schädigung durch Stoffe peroxydartigen Charakters, z. B. Ranzigkeitsprodukte erfährt.[26] In ähnlicher Weise beobachtete *W. Rudolph*[27] eine Wirkungsabnahme von Carotin bei der Einwirkung von Fettsäureperoxyden. Die Schädlichkeit ranziger Fettstoffe auf die Vitamin-E-Wirksamkeit ergibt sich auch aus den Befunden von *H. Steenbock*,[28] wonach bei gleichzeitigem Verfüttern Vitamin-E-haltiger Nahrung und ranziger Fettstoffe Resorptionssterilität auftrat; dagegen zeigten sich keine Ausfallserscheinungen, wenn die Nährstoffe getrennt verfüttert wurden. Im natürlichen Verbande ist Vitamin E meist wenig empfindlich gegen Erhitzung, dagegen nimmt seine Wirksamkeit auch im Getreidekeim bei Zunahme der Säurezahlen (und *Lea*-Zahlen als Maßzahlen für Ranzigkeit) stark ab, worauf insbesondere von *F. Grandel*[29] hingewiesen wurde.

Aus dieser Erkenntnis haben wir uns eingehender mit der Möglichkeit einer Stabilisierung des Lipoidkomplexes der Getreidekeime befaßt und gelangten zu einem kombinierten, technisch brauchbaren „Verfahren zur Herstellung haltbarer Nährprodukte", bei dem insbesondere durch „innere Mälzung" unter Beimischung natürlicher Inhibitole (Antioxydantien) der Ranzigkeitsschutz von Getreidekeimen erzielt wird.[30]

Zusammenfassung.

1. Roggen- und Weizenkeime besitzen unter sämtlichen pflanzlichen und tierischen Fetten den höchsten Gehalt an biologisch wichtigen Linol-

---

[24] Die Ernährung **7**, 209 (1942).

[25] *H. M. Evans* und *G. O. Burr*, J. Amer. Med. Assoc. **89**, 1587 (1927). — *M. J. Cummings* und *H. A. Mattill*, J. Nutrit. **3**, 421 (1931).

[26] Vgl. *A. Scheunert*, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. I, S. 768. Berlin: Springer-Verlag. 1933. — *F. Verzár* in *E. Abderhalden*, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. V, Teil 3 B, H. 8, 293 (1937).

[27] Naturwiss. **26**, 664 (1938).

[28] Amer. J. Physiol. **125**, 593 (1939).

[29] Z. Unters. Lebensmittel **79**, 64 (1940).

[30] *W. Halden*. Österr. P. Anm. 1946; Schweiz. P. Anm. Nr. 16.715 (1946); A. P. Anm. Ser. Nr. 693.573 (1946).

säuren, deren $\Delta^{9,11}$-Form im Öl des Roggenkeimes spektrographisch nachgewiesen wurde.

2. Die Phosphatidgehalte liegen in Getreidekeimen zwischen 1,2 bis 1,3% und werden bei pflanzlichen Produkten nur von denjenigen der Sojabohne sowie mancher Hefearten übertroffen.

3. Getreidekeimöle bilden die reichste natürliche Quelle der Vitamine E, die gegen Aktivitätseinbußen (als Folge des im Getreidekeim leicht einsetzenden Fettverderbs) allgemein geschützt werden sollten.

4. Ein neu entwickeltes Verfahren zur Werterhaltung von Getreidekeimen durch selbsttätige Mälzung unter Beimischung natürlicher Inhibitole führt zur Stabilisierung der im Mais-, Roggen- und Weizenkeim enthaltenen Lipoidgefüge.

Spezifische Viskosität und Quellung von Polystyrolen.

Von

J. W. Breitenbach und H. P. Frank.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

I. Einleitung.

Die Viskositätserhöhung, die durch das Auflösen eines bestimmten Polystyrols in einer Flüssigkeit hervorgerufen wird, ist bekanntlich von der chemischen Natur der Flüssigkeit abhängig.[1] Sie ist am größten bei den sogenannten „*guten*" Lösungsmitteln und geht in diesem Sinne im großen und ganzen parallel mit der Menge an „*Fällungsmittel*", d. h. einer das Polymere nicht lösenden Flüssigkeit, die der Lösung bis zur beginnenden Fällung zugesetzt werden muß. Aber auch die Abhängigkeit der spezifischen Viskosität von der mittleren Kettenlänge des Polymeren scheint von der chemischen Natur des Lösungsmittels abhängig zu sein. Bei großer Viskositätserhöhung, also in „*guten*" Lösungsmitteln, gilt nämlich mit guter Annäherung die *Staudinger*sche Beziehung, d. h. die Grundviskosität $[\eta]$

$$[\eta] \equiv \lim_{c \to 0} \eta_{sp}/c \equiv \lim_{c \to 0} \ln \eta_{rel}/c \qquad (1)$$

ist proportional der mittleren Kettenlänge. Bei kleinerer Viskositätserhöhung (in „*schlechten*" Lösungsmitteln) scheint dagegen, soweit es die wenigen vorhandenen Messungen erkennen lassen, der Anstieg der Grundviskosität schwächer als proportional der mittleren Kettenlänge zu sein.

Die Abhängigkeit der spezifischen Viskosität vom Lösungsmittel ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die festen Polymeren, infolge ihrer Entstehung durch Polymerisation aus flüssigem Monomeren, aus stark

[1] Vgl. *H. Staudinger, W. Heuer*, Z. physik. Chem., Abt. A **171**, 129 (1934).

verknäuelten und verfilzten Fadenmolekeln aufgebaut sein werden. Tritt das feste Polymere in Wechselwirkung mit einer schlecht lösenden Flüssigkeit, bei der das Zustandekommen der Mischung eine starke Energiezufuhr erfordert, so wird zwar das Polymere etwas Flüssigkeit aufnehmen, es wird quellen, der Filz wird aber nicht soweit gelockert und entwirrt, daß sich daraus Fadenmolekel ablösen können. Verwendet man Flüssigkeiten, bei denen die Energiebilanz der Mischung günstiger ist, so wird zwar der Filz soweit aufgelockert werden, daß die Fadenmolekel sich ablösen, das Polymere wird in Lösung gehen, die gelösten Fadenmolekel werden aber in sich noch stark verfilzt und verknäuelt sein; bei einem noch besseren Lösungsmittel werden die gelösten Knäuel noch stärker aufgelockert werden bzw. aufquellen, bis schließlich bei optimalem Mischungsvermögen der Unterschied zwischen Knäueloberfläche und Knäuelinnerem überhaupt ganz verschwindet und alle Teile der Fadenmolekel in gleichmäßig innige Wechselwirkung mit der Flüssigkeit treten. Die größere Grundviskosität in den guten Lösungsmitteln ist nach dieser Vorstellung verursacht durch das stärkere Aufquellen der gelösten Molekelknäuel.[2]

Aber auch die verschiedene Abhängigkeit der Grundviskosität von der mittleren Kettenlänge in guten und schlechten Lösungsmitteln läßt sich auf dieser Grundlage verstehen, wenn man sich der von *W. Kuhn*[3] entwickelten theoretischen Vorstellungen bedient. In einem guten Lösungsmittel entspricht der Zustand des Hochpolymeren dem der *Kuhn*schen *„völlig durchspülten"* Fadenmolekel. Für diese gilt nach der *Kuhn*schen Ableitung die *Staudinger*-Gleichung

$$[\eta] = K \cdot \bar{P}. \tag{2}$$

In einem genügend schlechten Lösungsmittel sind dagegen *„undurchspülte"* Molekelknäuel vorhanden und für diese gilt nach *Kuhn*

$$[\eta]' = K' \cdot \bar{P}^{\alpha}, \tag{3}$$

wo $\alpha < 1$, und zwar zwischen den Grenzen

$$0{,}6 \leqq \alpha \leqq 0{,}9 \tag{4}$$

anzunehmen ist.

II. Viskositätsmessungen.

Eine systematische experimentelle Untersuchung der Abhängigkeit des Viskositätsgesetzes vom Lösungsmittel schien uns im Zusammenhang mit den eben geschilderten Vorstellungen über die Quellung der Molekelknäuel von Interesse zu sein. Die Verwendung reiner Flüssigkeiten als Lösungsmittel ist allerdings für diesen Zweck nicht günstig, da es schwierig

[2] Ähnliche Überlegungen finden sich schon bei *T. Alfrey, A. Bartovics. H. Mark*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1557 (1942).

[3] *W. Kuhn, H. Kuhn* Helv. chim. Acta **26**, 1394 (1943).

ist, auf diese Weise eine genügende Abstufung in der Güte der Lösungsmittel zu erhalten. Wir bedienten uns vielmehr der Gemische zweier Flüssigkeiten, deren eine ein gutes Lösungsmittel für Polystrol war, während die andere das Polymere praktisch nicht löste. Solche Gemische zwischen Lösungs- und Fällungsmittel sind bekanntlich nur in einem begrenzten Mischungsbereich als Lösungsmittel brauchbar; überschreitet der Gehalt an Fällungsmittel einen bestimmten Betrag, so tritt eben Fällung, also Bildung zweier koexistenter Phasen, ein. In dem für Lösungen verwendbaren Bereich läßt sich aber durch Variierung des Mischungsverhältnisses eine Reihe von Lösungsmitteln von beliebig fein abgestufter Güte herstellen.

Wir verwendeten die Gemische Toluol-Methanol und Methyläthylketon-Methanol.

Die untersuchten Polystyrole waren die erste, dritte und fünfte Fraktion eines durch thermische Polymerisation bei 100° C während 44 Stunden erzeugten Produktes, das durch fraktionierte Fällung mit Methanol aus Methyläthylketonlösung in fünf etwa gleich schwere Fraktionen zerlegt wurde. Die Lösungen wurden auf folgende Weise hergestellt: Ausgehend von 6 Stammlösungen (1., 3., 5. Fraktion in Toluol bzw. Methyläthylketon), deren Zusammensetzung durch Einwaage von Polystyrol und Lösungsmittel gegeben war, wurden die verschiedenen Konzentrationen an Polymeren und der Gehalt an Fällungsmittel durch Zugabe entsprechender Volumina Lösungs- bzw. Fällungsmittel zur Stammlösung hergestellt. Die bei der Vermischung von Methanol mit Toluol bzw. Methyläthylketon auftretende Volumänderung ist ohne weiteres vernachlässigbar.

Die Viskositätsmessungen wurden in einem *Ostwald*-Viskosimeter bei 20° C durchgeführt. Das Durchflußvolumen war 1 ccm; die Durchflußdauer für reines Toluol 205,75 sec, für reines Methyläthylketon 150,86 sec. Gemessen wurde bei drei Konzentrationen des Polymeren (2, 1, 0,5 g/l) und daraus die Grundviskosität durch Extrapolation gewonnen.

Um zu sehen, ob für eine solche Extrapolation eine allgemeingültige Gesetzmäßigkeit besteht, haben wir die sehr genauen Messungen von *Daneš*[4] an drei Polystyrolfraktionen in Benzol ausgewertet. Es ergibt sich, daß von den vier Extrapolationsmöglichkeiten (η_{sp}/c oder $\ln \eta_{rel}/c$ gegen c oder η_{sp}) hier die Extrapolation von η_{sp}/c gegen η_{sp} die einwandfreieste ist, da diese Abhängigkeit über einen verhältnismäßig großen Bereich linear verläuft. Das führt zu der schon von *G. V. Schulz*[5] aufgestellten Extrapolationsformel

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c(1 + C \cdot \eta_{sp})}, \tag{5}$$

[4] *V. Z. Daneš*, Koll. Z. 68, 110 (1934).

[5] *G. V. Schulz, G. Sing*, J. prakt. Chem. 161, 161 (1943).

wobei allerdings die Konstante C nach den Messungen von *Daneš* für die von ihm gemessenen Fraktionen die Werte 0,32, 0,30, 0,20 annimmt, während sie nach *Schulz* einheitlich 0,28 sein sollte. Wir haben daher für unsere Extrapolationen, die ja nicht nur Messungen an verschiedenen Fraktionen, sondern außerdem auch an verschiedenen Lösungsmitteln betreffen, keine einheitliche Konstante verwendet, sondern die gemessenen η_{sp}/c-Werte graphisch linear auf $\eta_{sp} = 0$ extrapoliert. In Tabelle 1 und 2 sind unsere Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 1. Viskositätsmessungen in Toluol-Methanol-Gemischen.

Zusammensetzung des Lösungsmittels									Fällungszusammensetzung Molenbr. Meth.
Vol.-% Methanol	0	5	10	15	20	21	22	23	
Molenbr. Methanol	0	0,122	0,227	0,317	0,397	0,412	0,426	0,441	
Fraktion 1.									
η_{sp} bei 2 g/l ..	0,566	0,524	0,475	0,391	0,274	0,233	—	—	0,422
η_{sp} bei 1 g/l ..	0,261	0,259	0,227	0,196	0,136	0,111	—	—	0,425
η_{sp} bei 0,5 g/l	0,121	0,120	0,105	0,097	0,070	—	0,044	—	0,430
Grundvisk. $[\eta]$	0,240	0,233	0,209	0,184	0,137	—	0,088	—	—
Fraktion 3.									
η_{sp} bei 2 g/l ..	0,349	0,335	0,313	0,272	0,194	—	0,148	—	0,430
η_{sp} bei 1 g/l ..	0,166	0,160	0,144	0,126	0,097	—	0,068	—	0,432
η_{sp} bei 0,5 g/l	0,079	0,077	0,075	0,061	0,050	—	0,034	—	0,436
Grundvisk. $[\eta]$	0,158	0,152	0,140	0,123	0,098	—	0,070	—	—
Fraktion 5.									
η_{sp} bei 2 g/l ..	0,192	0,188	0,171	0,153	0,124	—	—	0,096	0,445
η_{sp} bei 1 g/l ..	0,092	0,090	0,080	0,075	0,062	—	—	0,045	0,447
η_{sp} bei 0,5 g/l	0,043	0,042	0,041	0,036	0,033	—	—	0,022	0,450
Grundvisk. $[\eta]$	0,089	0,087	0,080	0,073	0,062	—	—	0,045	—

Wie man aus der letzten Spalte der Tabelle 1 und 2 entnehmen kann, wurde praktisch über den ganzen zur Verfügung stehenden Mischungsbereich gemessen.

Wir nehmen für die in Toluollösung gemessenen Grundviskositäten die *Staudinger*-Gleichung (2) als gültig an[6] und untersuchen, ob sich die

[6] Diese Annahme ist nach den in der Literatur vorliegenden Angaben für die von uns verwendeten Polystyrole (Fraktionen aus einem durch Polymerisation bei konstanter Temperatur erhaltenen Produkt) berechtigt; vgl. *H. Staudinger*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chemie **49**, 7 (1943).

Tabelle 2. Viskositätsmessungen in Methyläthylketon-Methanol-Gemischen.

Zusammensetzung des Lösungsmittels								Fällungszusammensetzung Molenbruch Methanol
Vol.-% Methanol	0	3	6	9	11	12	13	
Molenbruch Methanol	0	0,064	0,123	0,179	0,214	0,231	0,248	
Fraktion 1.								
η_{sp} bei 2 g/l	0,269	0,240	0,201	0,171	0,142	—	—	0,223
η_{sp} bei 1 g/l	0,133	0,116	0,100	0,082	0,070	—	—	0,227
η_{sp} bei 0,5 g/l ...	0,066	0,055	0,048	0,039	0,032	—	—	0,232
Grundvisk. $[\eta]$ ...	0,132	0,111	0,096	0,078	0,067	—	—	—
Fraktion 3.								
η_{sp} bei 2 g/l	0,188	0,166	0,144	0,127	—	0,107	—	0,232
η_{sp} bei 1 g/l	0,093	0,082	0,070	0,063	—	0,054	—	0,236
η_{sp} bei 0,5 g/l ...	0,046	0,041	0,036	0,031	—	0,028	—	0,243
Grundvisk. $[\eta]$ ..	0,093	0,082	0,071	0,062	—	0,054	—	—
Fraktion 5.								
η_{sp} bei 2 g/l	0,118	0,102	0,092	0,085	—	0,075	0,071	0,256
η_{sp} bei 1 g/l	0,058	0,050	0,045	0,043	—	0,037	0,036	0,262
η_{sp} bei 0,5 g/l ...	0,028	0,026	0,022	0,020	—	0,021	0,020	0,268
Grundvisk. $[\eta]$ ...	0,057	0,051	0,045	0,041	—	0,038	0,036	—

Messungen in den anderen Systemen dann durch (3) darstellen lassen. Dazu logarithmieren wir (2) und (3) und substituieren log $\overline{P}$ in (3) aus (2). Wir erhalten

$$\log [\eta]' = \alpha \log [\eta] + \log K' - \alpha \log K. \qquad (6)$$

In Abb. 1 sind die log $[\eta]'$-Werte gegen log $[\eta]$ aufgetragen.

Entsprechend (6) erhält man für die verschiedenen Systeme eine lineare Abhängigkeit; die aus der Neigung der Geraden für die verschiedenen Systeme berechneten α-Werte sind in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösungsmittel wiedergegeben (Abb. 2).

In Übereinstimmung mit den *Kuhn*schen Anschauungen ist α in schlechten Lösungsmitteln kleiner als 1 und liegt für alle gemessenen Systeme auch in dem von *Kuhn* angegebenen Bereich. Außerdem ist aber auch eine *regelmäßige Abnahme des α-Wertes mit abnehmender Güte des Lösungsmittels* vorhanden.

Ein ganz wesentliches, über unsere erste Fragestellung hinausgehendes Ergebnis erhalten wir noch, wenn wir die experimentellen Geraden der Abb. 1 gegen kleinere log $[\eta]$-Werte verlängern: *Alle Geraden schneiden*

sich in einem Punkte, und zwar, wenn man, wie es hier geschehen ist, die Logarithmen der 100fachen Grundviskositäten aufträgt, im Nullpunkt. Das bedeutet aber, daß

$$100\,K' = (100\,K)^{\alpha} \qquad (7)$$

und damit

$$[\eta] = \frac{1}{100}(100\,K\,\overline{P})^{\alpha} \qquad (8)$$

und

$$\overline{P} = \frac{1}{100\,K}(100\,[\eta])^{\frac{1}{\alpha}}. \qquad (9)$$

Wenn man den Wert für K kennt, ist man in der Lage, für jeden α-Wert die vollständige Viskositäts-Polymerisationsgrad-Funktion anzugeben. In Tabelle 7 sind für zwei K-Werte, die etwa die Grenzen der tatsächlich für hochmolekulare Polystyrole in Frage kommenden vorstellen, die für die verschiedenen α-Werte berechneten relativen K'-Werte zusammengestellt.

Abb. 3 gibt für die gleichen Grenzen die absoluten K'-Werte als Funktion der Zusammensetzung des Lösungsmittels.

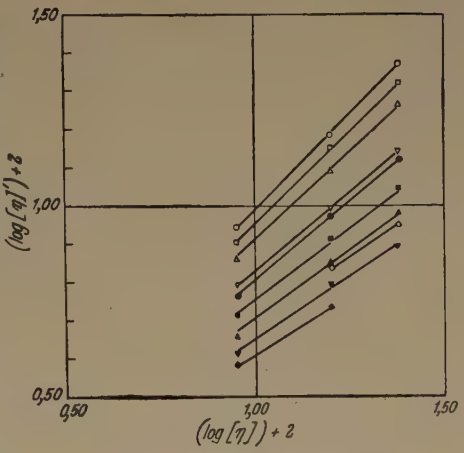


Abb. 1. Logarithmische Darstellung der Abhängigkeit der Grundviskosität in den verschiedenen Lösungsmittel - Fällungsmittel - Gemischen von der in Toluol.

Toluol-Methanol:
Molenbruch Methanol 0,122
„ „ 0,227
„ „ 0,317
„ „ 0,397
„ „ 0,426

Methyläthylketon-Methanol:
Molenbruch Methanol 0
„ „ 0,064
„ „ 0,123
„ „ 0,179
„ „ 0,231

Tabelle 7. Relative K'-Werte in Abhängigkeit von K und α.

K \ α	0,6	0,7	0,8	0,9
$0{,}5 \cdot 10^{-4}$	8,35	4,90	2,88	1,80
$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	6,32	3,98	2,52	1,59

III. Quellungsmessungen.

Wir haben nun weiter versucht, die Vorstellung von dem aufgequollenen Molekelknäuel, die eine zwanglose Deutung unserer Viskositätsmessungen erlaubt, durch direkte Quellungsmessungen zu überprüfen. Solche Quellungsmessungen lassen sich in Lösungsmitteln ausführen, wenn man Polymerisate verwendet, bei denen die Fadenmolekel durch Hauptvalenzen miteinander verknüpft sind. Diese Vernetzung läßt sich bei Polystyrol bekanntlich durch Mischpolymerisation mit Divinylbenzol er-

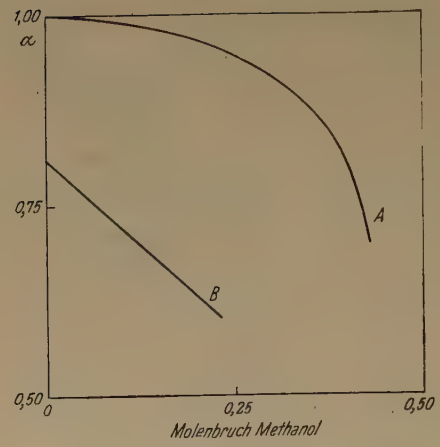


Abb. 2. Abhängigkeit des Exponenten α aus Gl. (3) von der Zusammensetzung der Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemische.
A . . . Toluol-Methanol
B . . . Methyläthylketon-Methanol

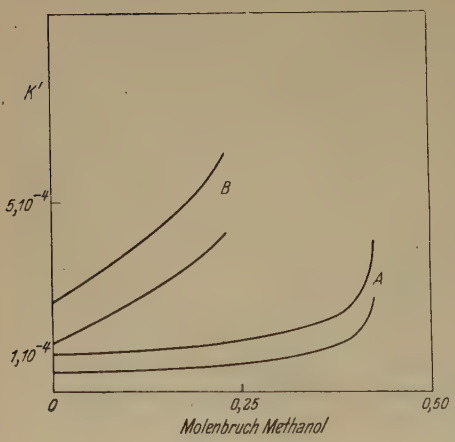


Abb. 3. Abhängigkeit der K'-Werte aus Gl. (3) von der Zusammensetzung der Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemische für die beiden K-Werte $0{,}5.10^{-4}$ und $1{,}0.10^{-4}$.
A . . . Toluol-Methanol
B . . . Methyläthylketon-Methanol

reichen.[7] Es lassen sich auch andere Verbindungen mit zwei Doppelbindungen in der Molekel als Vernetzer verwenden,[8] das p-Divinylbenzol ist aber für unseren Zweck besonders günstig, da sich die Vernetzungsstellen hier von den normalen Kettengliedern so wenig als nur überhaupt möglich chemisch unterscheiden.

Über die Quellungsmessungen wurde schon in einem anderen Zusammenhang kurz berichtet.[9] Wir können uns hier also auf das in diesem Zusammenhang Wesentliche beschränken. Es wurden drei vernetzte Polystyrole verwendet, die unter gleichen Bedingungen (Polymerisation mit 0,5% Benzoylperoxyd bei 65° während 48 St.) mit verschiedenem Vernetzerzusatz (I mit 0,09, II mit 0,12, III mit 0,15% p-Divinylbenzol) erhalten und durch Extraktion mit Benzol von löslichen Anteilen befreit worden waren. Der Gehalt des Reaktionsgemisches an p-Divinylbenzol ist hier unmittelbar ein relatives Maß für den Vernetzungsgrad der Polymerisate.

Es wurden die Quellungsvolumina gemessen, d. i. das Volumen (in ccm), auf das 1 ccm des Poylmeren in dem betreffenden Lösungsmittel aufquillt, und zwar wurden *Benzol-Methanol*- und *Methyläthylketon-Methanol*-Gemische als Lösungsmittel verwendet. Die in Abb. 4 wiedergegebenen Ergebnisse lassen deutlich *zwei verschiedene Quellungsbereiche* erkennen.

---

[7] *H. Staudinger, W. Heuer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1164 (1935).
[8] Vgl. *R. G. W. Norrish, E. F. Brookman*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **163**, 205 (1937).
[9] *J. W. Breitenbach, H. P. Frank*, Mh. Chem. **76**, 282 (1946).

In dem einen Bereich, mit erheblichen Gehalten an Methanol, *ist das Quellungsvolumen für die untersuchten verschieden stark vernetzten Polystyrole vom Vernetzungsgrad unabhängig*, im anderen Bereich *steigt das Quellungsvolumen mit abnehmendem Vernetzungsgrad sehr stark an.* Die physikalische Bedeutung dieses Befundes wird noch klarer, wenn man die in Abb. 5 wiedergegebene Quellung der unvernetzten Polymerisate betrachtet, die natürlich nur in genügend methanolreichen Gemischen meßbar ist, welche das Polystyrol noch nicht lösen.

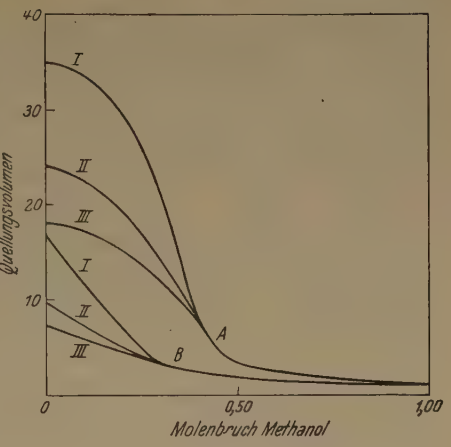


Abb. 4. Quellungsvolumen verschieden stark vernetzter Polystyrole in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemische.

A...Benzol-Methanol
B...Methyläthylketon-Methanol
I...0,09% p-Divinylbenzol
II...0,12% p-Divinylbenzol
III...0,15% p-Divinylbenzol

Die Kurven wurden aus Quellungsmessungen an Proben der Fraktion 1 und 5 erhalten. *Eine Abhängigkeit des Quellungsvolumens vom Polymerisationsgrad ist nicht festzustellen*; man kann daher das Quellungsverhalten von Polystyrol unabhängig vom Polymerisationsgrad durch *eine* Kurve wiedergeben.

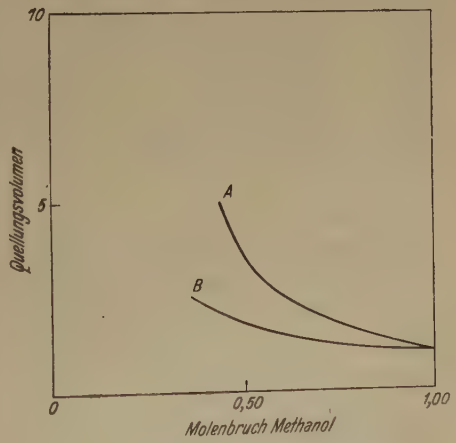


Abb. 5. Quellungsvolumen von unvernetztem Polystyrol in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemische.

A...Benzol-Methanol
B...Methyläthylketon-Methanol

Die Quellungsvolumina stimmen mit denen der vernetzten Produkte überein, die Zusammensetzung der Flüssigkeit, bei der bei den vernetzten Polymerisaten das Quellungsvolumen vom Vernetzungsgrad abhängig wird, ist die gleiche wie die, bei der die unvernetzten in Lösung gehen (vgl. die in Tabelle 1 und 2 angegebenen Fällungszusammensetzungen). Dieses Verhalten entspricht völlig dem eines aus verknäuelten und verfilzten Fadenmolekeln aufgebauten Polymeren, wie wir es zu Beginn diskutiert haben. In einer Flüssigkeit, in der das unvernetzte Polymere

in Lösung zu gehen beginnt, werden eben bei einem vernetzten bei der Quellung die Vernetzungsstellen in Anspruch genommen und ihre Zahl hat daher Einfluß auf das Ausmaß der Quellung. Die Grenze des Quellungsvermögens wird dann gegeben sein, wenn die Ketten die bei der gegebenen Vernetzung größtmögliche Entknäuelung erreicht haben.

IV. Vergleich.

Während sich also in dem ersten Quellungsbereich vernetzte und unvernetzte Polymere gleich verhalten, wird man erwarten, daß im zweiten Bereich eine enge Beziehung zwischen dem Quellungsvolumen der unlöslichen vernetzten und der Grundviskosität der löslichen unvernetzten Polystyrole besteht. Man kann zwar aus den Quellungsmessungen an den vernetzten Polymeren nicht auf das Quellungsvolumen der Molekelknäuel in der Lösung schließen, man wird aber bei Zutreffen der hier entwickelten Anschauungen erwarten, daß in zwei Lösungsmitteln, in denen ein vernetztes Polystyrol das gleiche Quellungsvolumen hat, ein unvernetztes die gleiche Grundviskosität besitzt. Da nach unseren Versuchen die Änderung der Grundviskosität in verschiedenen Lösungsmitteln durch eine Änderung des α-Wertes bedingt ist, bedeutet das schließlich, *daß Lösungsmittel mit gleichem Quellungsvolumen gleiche α-Werte haben müssen.*

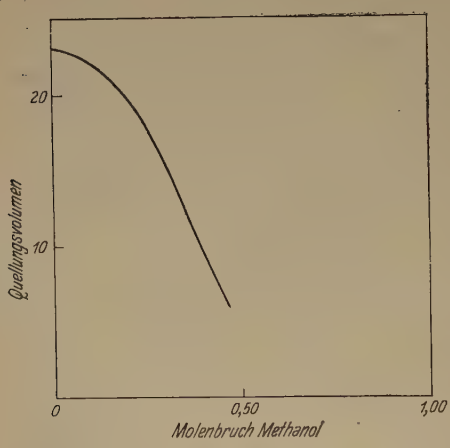


Abb. 6. Quellungsvolumen des mit 0,12% p-Divinylbenzol vernetzten Polystyrols in Toluol-Methanol-Gemischen.

Um einen solchen Vergleich durchführen zu können, haben wir an dem vernetzten Polystyrol II Quellungsmessungen auch in toluolreichen Toluol-Methanol-Gemischen, die also für unvernetzte Polystyrole Lösungsmittel darstellen, ausgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 6 wiedergegeben.

Wir führen den Vergleich für *reines Methyläthylketon* und das *entsprechende Toluol-Methanol-Gemisch* und für das *Toluol-Methanol-Gemisch* mit dem *höchsten Methanolgehalt*, in dem Viskositätsmessungen ausgeführt wurden, und das *entsprechende Methyläthylketon-Methanol-Gemisch* in Tabelle 8 durch.

Zur größeren Anschaulichkeit sind in Tabelle 8 auch die experimentellen Werte der Grundviskositäten der drei Polystyrolfraktionen in den verschiedenen Systemen angegeben.

Die *Übereinstimmung im Gang der α-Werte einerseits, der Quellungs-*

Tabelle 8. Vergleichende Viskositäts- und Quellungsmessungen.

System	Molenbruch Lösungsmittel	α	Grundviskosität der Fraktionen 1	3	5	Quellungsvolumen
Methyläthylketon-Methanol	1,00	**0,81**	0,132	0,093	0,057	**9,5**
	0,88	**0,70**	0,096	0,072	0,047	**7,0**
Toluol-Methanol	0,60	**0,81**	0,130	0,091	0,058	**9,2**
	0,57	**0,70**	0,088	0,070	0,050	**7,3**

volumina anderseits ist wohl genügend, um eine weitere wertvolle Stütze für die hier entwickelten Vorstellungen über den Zustand der Polystyrolmolekel in Lösung zu bilden.

Im Sinne des hier festgestellten Zusammenhanges zwischen Viskositäts- und Quellungsverhalten wäre für Flüssigkeiten, in denen das Quellungsvolumen der gelösten Polymeren unabhängig von der Kettenlänge ist und welche daher nach unseren Ergebnissen zur Kategorie der sehr „*schlechten*" Lösungsmittel gehören müßten, auch Unabhängigkeit der Grundviskosität von der Kettenlänge, also in (8) $\alpha = 0$ zu erwarten. Dies würde also einen stetigen Übergang zu dem Falle des *Einstein*schen Viskositätsgesetzes[10] bedeuten. Die Realisierungsmöglichkeit dieses Grenzfalles scheint allerdings nach den an Polystyrol erhaltenen Ergebnissen sehr gering zu sein; offenbar ist es aber nicht von vornherein ausgeschlossen, daß in anderen Systemen eine stärkere Annäherung des α an den Grenzwert 0 auftritt, als sie hier beobachtet wurde.

Eine Klärung dieser Frage werden wir durch weitere experimentelle Untersuchungen versuchen.

[10] Eine Extrapolation von Gl. (8) auf $\alpha = 0$ würde rein formal liefern

$$[\eta] = 0{,}01,$$

während für Kugelsuspensionen nach Einstein

$$[\eta] = 0{,}0025$$

glit. Eine zahlenmäßige Übereinstimmung wäre durch die Annahme eines entsprechenden Quellungsvolumens zu erreichen.

Zur Kenntnis der Salpetersäure. VIII.

Über die Lösungskurve des Systems HNO_3—NO_2 und HNO_3—H_2O—NO_2.

Von

A. Klemenc und Th. Spiess.

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Wir haben das System HNO_3—NO_2—H_2O bis höchstkonzentrierter Säure untersucht[1] und bei den Dichtemessungen die Lage des Gebietes zunächst annähernd feststellen können, in dem zwei flüssige Phasen nebeneinander bestehen können. Vor diesen Arbeiten hat *W. R. Bousfild*[2] die ersten diesbezüglichen Angaben gemacht. Später, während der Zeit unserer ersten Bearbeitung, haben *T. W. Lowry, E. Lloyd* und *M. W. Lloyd*[3] dazu Bemerkungen veröffentlicht, ohne über das System selbst eine eigene Untersuchung auszuführen. In dem von den letztgenannten Autoren untersuchten besonderen System H_2O—N_2O_3—N_2O_5 ergibt sich mit Benützung der *Bousfield*-Werte ein interessanter Verlauf der Kurve, die das Gebiet, zwei flüssige Phasen, abgrenzt.

Die Lage des Gebietes, in dem das Gleichgewicht der zwei flüssigen Phasen HNO_3—NO_2 besteht, ist nur für drei Temperaturen bestimmt worden (*Bousfild*, l. c.), es war notwendig, hier einen viel weiteren Temperaturbereich kennenzulernen und zu trachten, die Lage des *kritischen Punktes* zu finden, bei dem also das Gebiet der Existenz zweier flüssiger

[1] *A. Klemenc* und *J. Rupp*, Z. anorg. allg. Chem. **194**, 51 (1930); **198**, 59 (1931).

[2] J. chem. Soc. London **115**, 45 (1919).

[3] *T. M. Lowry* und *J. T. Lemon*, J. chem. Soc. London **1936**, 1, 6. — *T. M. Lowry, W. Lloyd* und *M. W. Lloyd*, J. chem. Soc. London **1936**, 10.

Phasen *verschwindet* und *vollständige* Lösung beider Komponenten auftritt. Gleiches war auch im System HNO_3—H_2O—NO_2 anzustreben, das noch deshalb in der genannten Richtung untersucht wurde, weil es erst wenige Beispiele gibt, in denen die Komponenten vollständig zur anorganischen Körperklasse gehören.

Experimenteller Teil.

Die Lösungskurve ist nach der Methode von *Alexejeff*[4] bestimmt. Es wurden bekannte Mengen beider Stoffe zusammengebracht und die Temperatur gesucht, bei der Trübung oder Aufhellung eintritt.

Die Herstellung der Lösung ist in einer besonderen Anordnung gemacht (Abb. 1).

In die Röhren *A* und *B* werden die gewogenen, mit Salpetersäure bzw. Stickstoffdioxyd beschickten dünnwandigen Kölbchen *a*, *b* hineingebracht und die Röhren nach Einführung der im Glas eingeschlossenen Eisenkerne *E* zugeschmolzen. Die ganze Anordnung wurde nach Herstellung eines vollständigen Vakuums bei 1 abgeschmolzen. Zuerst ist das die Salpetersäure enthaltende Kölbchen tiefgekühlt und mit dem Eisenkern unter Anwendung eines Magneten in der Röhre zertrümmert worden. Der ganze Inhalt wurde nach Kühlung des Mischgefäßes *M* mit flüssiger Luft in dieses destilliert. Dann folgt in gleicher Weise die Einbringung des Stickstoffdioxydes in das Mischgefäß, das schließlich bei 2 in der Flamme abgezogen wurde. Die Rückwägung der in *A* bzw. *B* vorhandenen Kölbchen ergibt die Gewichte der angewendeten Stoffe.

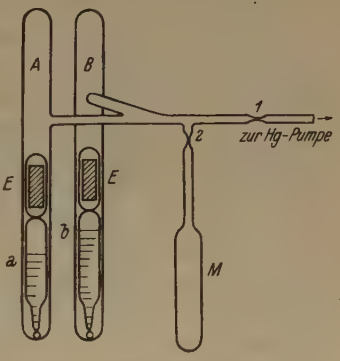


Abb. 1. Vorrichtung zur Herstellung einer bestimmten Mischung von Stickstoffdioxyd und Salpetersäure im Hochvakuum.

1. Tiefere Temperatur. Die Messungen wurden in einem unversilberten, durchsichtigen Dewar ausgeführt, der mit Alkohol oder mit Ammonchlorid gesättigtem Wasser gefüllt war. Die von Luft durchgerührte Flüssigkeit ist mit Kohlensäure-Aceton oder Eis-Kochsalz gekühlt worden, Kühlflüssigkeiten, die sich in einer im Dewar befindlichen Aluminiumtasche befanden. Die erforderlichen Temperaturänderungen konnten beliebig gut reguliert werden. Die Ablesungen der unter 0° liegenden Temperaturen erfolgten an Tensionsthermometern (Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff) nach *A. Stock*

In den Dewar tauchte an einer Aufhängevorrichtung befestigt, mit

[4] *Alexejeff Wied*, Ann. Physik 28, 305 (1886).

dem Hals nach abwärts gekehrt, das Mischgefäß *M*. Es wurde zur Vermeidung von Unterkühlungen (hauptsächlich unterhalb — 10° auftretend) geschüttelt. Zur Beobachtung der Trübung oder Aufhellung ist das Mischgefäß von rückwärts mit einer 8-Volt-Lampe durchleuchtet worden. Es erforderte eine gewisse Übung, den Moment der Trübung zu erkennen oder bei tiefen Temperaturen die einzelnen sich bildenden Tröpfchen mit der *Lupe* zu finden: Ab — 10° bis zum Erstarrungspunkt scheiden sich nämlich nicht, wie bei höheren Temperaturen, beide Schichten über einen Trübungspunkt aus, sondern ihr Auftreten vollzieht sich *allmählich*; es werden anfangs nur einzelne in der Lösung schwebende Tröpfchen sichtbar, deren Farbe sich um eine Nuance von der Lösung unterscheidet. Ist Salpetersäure der gelöste Stoff, waren die Tröpfchen *heller*, im anderen System dunkler als die Flüssigkeit, in der sie entstehen. Eine zu überwindende Schwierigkeit war folgende: Die homogene Lösung wird bei tieferen Temperaturen stark viskos, und Gasbläschen, die beim Schütteln hineingelangen, können eine zweite Phase vortäuschen. Dies war hauptsächlich bei Salpetersäure als Lösungsmittel (53 bis 54 Gew.-%) zu beachten.

2. Temperaturen von 10° bis 60° C. Es wurde ein Wasserthermostat mit gläsernen Wänden verwendet. Durch ein kleines Gasflämmchen konnte der für die Messung notwendige langsame Temperaturanstieg gut reguliert werden. Das Mischgefäß war auf einer kleinen drehbaren Scheibe befestigt und durch diese geschüttelt. Ein geeichtes, in Zehntelgrade geteiltes Thermometer gestattete die Temperaturablesung. Zwischen 50° und 60° erfolgt Trübung und darauffolgende Trennung der beiden Schichten momentan; man kann mit freiem Auge ohne Lupe beobachten.

a) *Wasserfreie Salpetersäure.* Die Lösungskurve wurde auf beiden Ästen bis zum Erstarrungspunkt der Flüssigkeit festgelegt. Es traten aber unter 0° starke Unterkühlungen ein, manchmal schieden sich in der Flüssigkeit zwei Kristallarten aus, zuweilen schien es nur eine Art zu sein, zuweilen schließlich erstarrte das ganze System auf einmal. Es hatte den Anschein, als ob das Auftreten einer zweiten flüssigen Phase durch das Erstarren der gesamten Flüssigkeit überdeckt wird, dieser Erstarrungspunkt wurde als ein Punkt der Lösungskurve *angenommen*.

Der Aufhellungs- und Trübungspunkt bei steigender bzw. fallender Temperatur ist von 0° an ausgezeichnet zu beobachten. Beide Punkte sind für die Lösungskurve verwendet worden; bei tiefen Temperaturen kommt jedoch nur der Trübungspunkt in Betracht. Jedenfalls wurde stets von einer gegebenen Lösung nacheinander der Lösungspunkt bestimmt und als entsprechende Temperatur das Mittel genommen.

b) *21 n-Salpetersäure 88,60 Gew.-%.* Die Durchführung der Messungen erfolgte unter gleichen Umständen wie sub a).

c) *Reagentien.* Das verwendete Stickstoffdioxyd ist nach dem Vor-

gang von *A. Klemenc* hergestellt, der sich an den von *M. Bodenstein* geübten anlehnt.[5] Die Kontrolle der Reinheit erfolgte unter Anwendung aller entsprechenden Vorsichtsmaßregeln durch Titration nach zwei Methoden. Da von *G. Lunge* und *E. Berl*,[6] ferner von *F. Raschig*[7] angegeben wird, daß eine Gehaltsbestimmung von N_2O_4 nach ihrer Methode nur unter besonderer Vorsicht richtige Werte liefert, soll kurz unser Weg angegeben werden, der sich auch von dem unterscheidet, den *L. Marchlewski*[8] und *T. M. Lowry, E. Lloyd* und *M. W. Lloyd*[3] angeben.

1. Das zu untersuchende Stickstoffdioxyd wird in einem Röhrchen gewogen, die Spitze vorsichtig, nach Abkühlung mit flüssiger Luft, abgesprengt. Dann wird es möglichst rasch mit der Öffnung nach unten in einer wäßrigen Hydroperoxydlösung (45 ccm Perhydrol in 100 ccm Wasser) gebracht und der Schliffstöpsel des starkwandigen Gefäßes sofort aufgesetzt, das von außen mit Eis gekühlt wird. Nach Beendigung der Reaktion bringt man die Lösung in einen 500-ccm-Meßkolben, fügt 100 ccm 2 n-NaOH hinzu und erwärmt am Wasserbad bis zur Zerstörung des Hydroperoxydes. Nach dem Erkalten und Auffüllung bis zur Marke werden bekannte Volummengen mit 0,5n-H_2SO_4 zurücktitriert. Die Rückwägung des Röhrchens + Spitze gibt das Gewicht des Stickstoffdioxydes. Beträgt die Einwaage E g, der Verbrauch Z g NaOH, so ist der NO-Gehalt des Stickstoffdioxydes $= 2{,}156\ Z - 1{,}875\ E$.

2. Gleich wie in 1 wird das abgewogene Röhrchen in die folgend zusammengesetzte Lösung gebracht: Eine 1-Liter-Schliffflasche beschickt man mit 1n-$KMnO_4$ (etwa 100 ccm Überschuß), die auf etwa 450 ccm verdünnt wird, fügt 100 ccm verdünnte Schwefelsäure dazu und kühlt mit Eis. Nach Beendigung der Oxydation wird die ganze Lösung mit dem abgeschiedenen Braunstein in einen Erlenmeyer-Kolben gespült, Oxalsäure hinzugefügt und nach Lösung des Braunsteines zurücktitriert. Wägung des Kölbchens wie in 1. Die nach beiden Methoden gefundenen Werte für den NO-Gehalt (fast reinem Stickstoffdioxyd) stimmen vollständig überein.

Das verwendete Stickstoffdioxyd war sehr rein, der NO-Gehalt betrug höchstens 0,4%, war aber meistens kleiner.

Die wasserfreie Salpetersäure ist nach dem Vorgang von *A. Klemenc* und *E. Ekl*[9] hergestellt; die 21n-Säure durch Hinzufügung berechneter Mengen Wassers bei möglichst tiefer Temperatur. Namentlich erstere Säure wurde meist bei etwa — 50° aufbewahrt, um Zersetzung zu verhindern

---

[5] *A. Klemenc*, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Leipzig 1937, 1. Aufl., S. 167.
[6] Z. angew. Chem. **19**, 807 (1906).
[7] Z. angew. Chem. **18**, 1281 (1905).
[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3271 (1891).
[9] Mh. Chem. **39**, 641 (1918).

Ergebnisse.

1. In den folgenden Tabellen sind die unmittelbaren Beobachtungen zusammengestellt und die entsprechenden Lösungskurven in der Abb. 2 gezeichnet.

Tabelle 1. Wasserfreie Salpetersäure.

Versuch Nr.	Zusammensetzung		NO_2		Trübungspunkt °C	Gasraum über der Flüssigkeit ccm
	g HNO_3 wasserfrei	g NO_2	Gew.-%	Mol.-%		
	—	—	—	—	—30	—
31	6,809	7,411	52,12	59,85	—33	5
32	5,649	6,374	53,00	60,69	—12	3
23	5,727	6,420	52,84	60,61	— 2,7	6
22	—	—	54,35	62,30	+27,5	—
27	5,761	7,347	56,05	63,53	+48,5	7
28	3,600	5,602	60,88	68,16	+57,6	2,5
25	4,465	7,294	62,03	69,06	+59,7	7
29	4,004	6,627	62,33	69,23	+59,0	7
30	2,620	4,909	65,28	71,81	+60,1	—
24	3,629	7,447	67,25	73,80	+60,9	6
21	2,135	4,403	67,34	74,09	+61,0	1
26	2,301	7,634	76,83	81,97	+58,5	8
20	1,607	6,282	79,63	84,26	+56,5	1,5
19	0,999	6,563	86,79	89,94	+43,6	1
15	0,656	5,040	88,50	91,33	+35,4	0,1
14	0,641	6,051	90,39	92,86	+26,6	0,1
5	0,415	7,618	94,83	95,93	+ 4,7	2
16	0,362	6,571	94,86	96,10	+ 6,4	0,7
17	0,246	6,534	96,37	97,26	— 6,5	0,6
18	0,131	5,143	97,52	98,14	—21,8	2

Tabelle 2. 21,0 n-HNO_3.

Versuch Nr.	Zusammensetzung		NO_2	Trübungspunkt °C
	g HNO_3	g NO_2	Gew.-%	
9	4,888	3,819	43,86	—23
15	2,637	2,151	44,92	—10,9
8	4,364	4,564	51,12	28,8
11	3,615	4,162	53,52	34,8
10	3,641	4,338	54,37	36,2
12	3,209	4,211	56,75	39,7
14	2,364	4,297	64,52	42,4
3	1,845	4,624	71,48	42,1
2	1,304	4,504	77,54	40,7
4	0,992	4,183	80,83	38,6
5	0,577	3,866	87,00	29,5
6	0,310	4,490	93,54	9,9
7	0,026	4,556	99,43	—20

2. *Genauigkeit der Messungen.* Die Ablesung der Trübungstemperatur ist nicht an allen Stellen der Lösungskurve gleich genau auszuführen, wie eine Betrachtung der Abb. 2 erkennen läßt. Eine genauere Abschätzung der Fehler verlangte eine noch viel reichlichere Versuchsfolge. Die Punktlage eines großen Teiles der Kurve dürfte auf einige Zehntel Grad sicher

Tabelle 3.

	Salpetersäure in NO_2 gelöst				NO_2 in Salpetersäure gelöst			
	Wasserfreie HNO_3		21 n-HNO_3		Wasserfreie HNO_3		21 n-HNO_3	
°C	Gew.-% HNO_3 c	100 . $\Delta c/\Delta t$	Gew.-% HNO_3 c	100 . $\Delta c/\Delta t$	Gew.-% NO_2 c	100 . $\Delta c/\Delta t$	Gew.-% NO_2 c	100 . $\Delta c/\Delta t$
—20	2,3	—	0,7	—	52,6	—	44,0	
		8		20				10
—15	2,7		1,7		52,8		44,5	
		12		18		4		10
—10	3,3		2,6		53,0		45,0	
		12		18		2		10
— 5	3,9		3,5		53,1		45,5	
		14		18		4		10
± 0	4,6		4,4		53,3		46,0	
		18		20		2		10
+ 5	5,5		5,4		53,4		46,5	
		16		22		4		12
+10	6,3		6,5		53,6		47,1	
		20		24		2		14
+15	7,3		7,7		53,7		47,8	
		18		30		2		18
+20	8,2		9,2		53,8		48,7	
		20		36		4		22
+25	9,2		11,0		54,0		49,8	
		20		44		2		32
+30	10,2		13,2		54,1		51,4	
		22		64		6		46
+35	11,3		16,4		54,4		53,7	
		24		108		8		106
+40	12,5		21,8		54,8		58,0	
		28		∞ Wende-punkt 42,6° C		12		∞ Wende-punkt 42,6° C
+45	13,9				55,4			
		40				24		
+50	15,9				56,6			
		60				44		
+55	18,9				58,8			
		138				112		
+60	25,8				63,4			
		∞				∞		
+61		Wende-punkt				Wende-punkt		

sein. Größer ist der Fehler in der Nähe des kritischen Punktes K, dieser selbst wird auf $\pm 1°$ sicher sein.

Bei höherer Temperatur ist der NO_2-Druck der Lösung schon ziemlich groß. Es wäre zu beachten, ob die Lösung dadurch eine merkliche Gewichtsverminderung an Stickstoffdioxyd erfahre. In jedem Versuch ist der über der Lösung des Mischgefäßes befindliche Gasraum bestimmt und in der einen Tabelle vermerkt. Er ist nicht überall gleich. In Versuch 27 (Tabelle 1) beträgt er 7 ccm; bei 50° ist 3,4 Atm der Druck des *reinen* Stick-

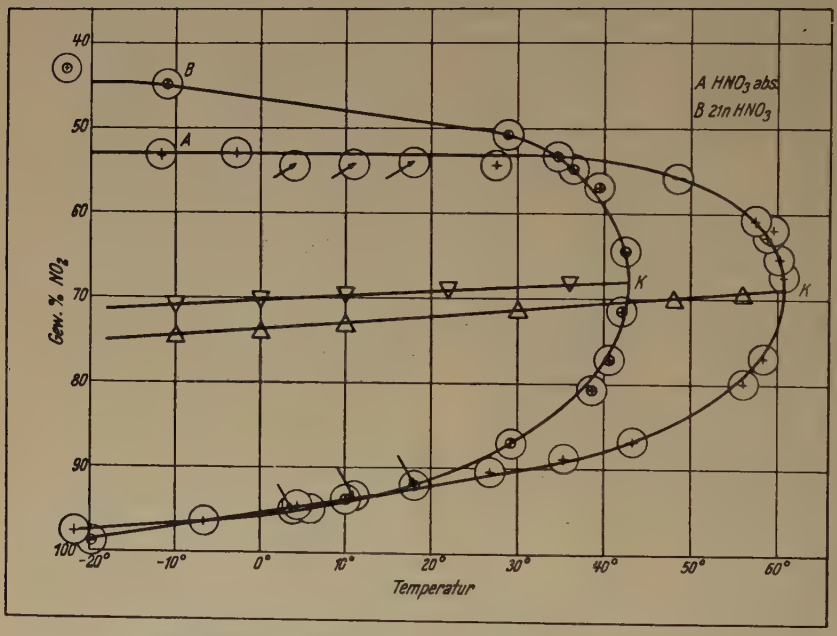


Abb. 2. Lösungskurve des Systems wasserfreie HNO_3—NO_2, 21 n-HNO_3—NO_2.

stoffdioxydes, dies entspricht 24 ccm (1 Atm, 50°). Beachtet man das Gleichgewicht $2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$, so wären im Gasraum $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ Mole NO_2; abgewogen sind 0,159 Mole NO_2, demnach beträgt in diesem einigermaßen ungünstigen Fall die Abnahme des NO_2-Gehaltes in der Lösung sicher weniger als 0,8%. Aus diesem Grunde sind, da genaue Korrekturen nicht gemacht werden können, solche *nicht* berücksichtigt.[10] Ihr Wert ist bei tieferen Temperaturen natürlich entsprechend geringer.

3. *Der kritische Punkt.* Mit Hilfe der Regel vom geraden Durchmesser[11]

[10] Die effektive Zusammensetzung der Lösung ist deshalb, vom Gasraume abhängend, etwas geringer als in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

[11] *Bakhuis Roozeboom*, Die heterogenen Gleichgewichte, I, Braunschweig 1901, S. 232.

läßt sich auf Grund der Beobachtungen an der gezeichneten Kurve der kritische Lösungspunkt *K* finden (Abb. 2). Für wasserfreie Salpetersäure liegt er bei 61° (± 0,5) und 68,6 Gew.-% NO_2, für 21 n-Salpetersäure bei 43° (± 0,5) und 68,3 Gew.-% NO_2. Demnach findet beim Zusatz von Wasser zur wasserfreien Salpetersäure praktisch *nur eine Verschiebung des kritischen Lösungspunktes parallel zur Temperaturachse* statt. Man kann den kritischen Lösungspunkt für Säuren von 88,6 bis 100 Gew.-% HNO_3 aus der Kurve durch Interpolation finden, auch eine kleine Extrapolation wird noch zulässig sein.

Die mit einem Pfeil in der Kurve bezeichneten Punkte entsprechen den *Bousfield*-Werten, sie stimmen nur für die Löslichkeit der Salpetersäure in Stickstoffdioxyd mit unseren Messungen überein.

4. *Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur.* In der Tabelle 3 ist bis zum kritischen Punkte die Zunahme der Löslichkeit $\Delta c/\Delta t$ pro 1° ansteigend ab — 20° angegeben. Man bemerkt, daß diese in der Nähe des kritischen Punktes für das System wasserfreie HNO_3—NO_2 *kleiner ist als für das System* 21 n—HNO_3—NO_2.

Für die Lösung des Stickstoffdioxydes in der wasserfreien Säure ist der Wert auffallend niedrig.

5. Aus dem Vergleich beider Löslichkeitskurven Abb. 2 ist abzulesen: Die gegenseitige Löslichkeit beider Komponenten, der Salpetersäure und des Stickstoffdioxydes nimmt mit steigender Temperatur (bei zunehmendem Gesamtdruck) zu. Die Löslichkeit von Stickstoffdioxyd in 21 n-HNO_3 ist bis 35° *höher* als in wasserfreier Säure, während nur bei etwa 2° 21 n-HNO_3 in Stickstoffdioxyd löslicher ist. Letzterer Temperaturpunkt ist nicht genau ablesbar.

Bei den Temperaturen — 2° mit 96 Gew.-% NO_2 und 36° mit 53 Gew.-% NO_2 ist die Löslichkeit von Salpetersäure in Stickstoffdioxyd bzw. Stickstoffdioxyd in Salpetersäure für beide Säuren *gleich groß*. Bei höherer als genannter Temperatur ist die gegenseitige Löslichkeit 21 n-HNO_3—NO_2 durchwegs geringer als die mit wasserfreier Säure.

Neuere Ergebnisse aus der Röntgenographie der Eiweißstoffe.

Von

O. Kratky.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 16 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Seit mehr als zwei Jahrzehnten kennt man Röntgendiagramme von unlöslichen faserförmigen Eiweißstoffen. Seit etwa einem Jahrzehnt weiß man, daß auch von Einkristallen löslicher Eiweißstoffe sehr punktreiche Röntgenbilder erhalten werden können, und in allerletzter Zeit gelang es, Beugungseffekte an Eiweißlösungen zu verwerten. Es ergibt sich damit zwanglos eine Dreiteilung des Gebietes, nämlich in die Untersuchung von Fasern, Einkristallen und Lösungen der Eiweißstoffe.

I. Die faserförmigen Eiweißstoffe.

Nach den Untersuchungen von *Astbury*[1] kann man die faserförmigen Eiweißstoffe nach ihrem röntgenographischen Verhalten in zwei Gruppen unterteilen, nämlich in die Keratin-Myosingruppe und die Kollagengruppe.

Keratin-Myosingruppe.

Sie umfaßt u. a. Seidenfibroin, Keratin in Form von Haaren, Wolle, Nägeln, Federn, Fasereiweißstoffen der Epidermis, sowie Myosin, die wichtigste Eiweißsubstanz des Muskels. Den Vertretern dieser Gruppe kommen drei Arten von Röntgenbildern zu, die *Astbury*[2] als die α-, β-

[1] *W. T. Astbury*, J. chem. Soc. London **1942**, 337; J. int. Soc. Leather Trades Chemists **24**, 69 (1940). — *W. T. Astbury* und *S. Dickinson*, Proc. Roy. Soc. London, Serie B **129**, 307 (1940).

[2] *W. T. Astbury* und *H. J. Woods*, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Serie A **232**, 333 (1933). — *W. T. Astbury*, Kolloid-Z. **69**, 340 (1934).

und *superkontrahierte* Form bezeichnet. Die Unterschiede einer bestimmten Form, z. B. der β-Form, sind von Substanz zu Substanz gering, so daß es tatsächlich berechtigt ist, diese Eiweißstoffe in eine Gruppe zusammenzufassen.

Bevor wir auf die eigentliche Röntgenanalyse eingehen, wollen wir Vorkommen und gegenseitige Umwandelbarkeit der drei Formen ineinander in dem von *Astbury* vertretenen Sinn kurz besprechen.

Das *Seidenfibroin* wird von der Seidenraupe in der β-Form geliefert und kann, wenn dieser Zustand einmal gebildet ist, nicht mehr in einen anderen übergeführt werden. — Die verschiedenen *Keratinarten* kommen in der Natur in der α-Form vor, doch ist nach entsprechender Dämpfung eine elastische Dehnung bis maximal 100% möglich, mit der der reversible Übergang in die β-Form verbunden ist. Noch weitergehende Dämpfung befähigt die Substanz zu einer weit unter die Ausgangslänge führenden Kontraktion und zum Übergang in die dritte, die superkontrahierte Form. — Das *Myosin* schließlich befindet sich im ruhenden Muskel in einem superkontrahierten Zustand und ist im gestreckten Muskel in der α-Form vorhanden. Den Übergang kann man auch am isolierten Myosin durchführen, wie *Astbury*[3] sowie *H. H. Weber* zeigen konnten. Bei besonderer Behandlung ist schließlich auch die Streckung eines künstlich hergestellten α-Myosinfilmes in die β-Form möglich.

Die Hemmnisse, die sich dem Übergang der verschiedenen Zustände ineinander entgegenstellen, sind nach *Astbury* in der seitlichen Vernähung der fadenförmigen Polypeptidketten zu suchen. Durch die Wasserdampfbehandlung im Falle des α-Keratins wird diese Vernähung teilweise oder ganz gelöst, so daß zunächst eine Streckung in die β-Form und schließlich eine weitgehende Verknäuelung zur superkontrahierten Form möglich ist. Beim Myosin sind solche Seitenketten in viel geringerer Zahl vorhanden, so daß der Übergang der α-Form in die superkontrahierte, sowie der umgekehrte Vorgang im lebenden Muskel leicht erfolgen kann. Wir können in diesem Sinne das Keratin als ein vulkanisiertes Myosin ansehen, um so mehr, als die Seitenkettenbindungen jedenfalls zum Teil durch die Schwefelbrücken des Cystinmolekül gebildet werden, das sich am Aufbau zweier benachbarter Polypeptidketten beteiligt und so deren Verhängung bewirkt.

Hinsichtlich der *röntgenographischen Analyse* der Struktur liegen die Verhältnisse am klarsten bei der β-Form, die am besten beim Seidenfibroin ausgebildet ist. Das Röntgenbild ist, wie Abb. 1 zeigt, ein typisches Faserdiagramm. Aus dem Abstand der Schichtlinien bzw. der ersten Schichtlinie vom Äquator kann man die Länge des Elementarkörpers

[3] *W. T. Astbury* und *S. Dickinson*, Proc. Roy. Soc. (London), Serie B 129, 307 (1940).

in der Faserrichtung berechnen. Es ergibt sich ein Wert von $b = 7$ Å beim Seidenfibroin[4] und von 6,66 Å beim β-Keratin,[5] der, wie aus dem intensiven Auftreten der zweiten Ordnung des am Meridian der Aufnahme liegenden Basisreflexes zu schließen ist, in zwei sehr ähnliche Hälften von 3,5 bezw. 3,33 Å unterteilt ist.

Wesentlich schwieriger ist es, einen zuverlässigen Aufschluß über die seitlichen Dimensionen des Elementarkörpers zu erhalten. Aus den am Äquator der Röntgenaufnahme auftretenden Interferenzen lassen sich wohl die Netzebenenabstände der parallel zur Faserachse verlaufenden Netzebenen berechnen, aber man kann zunächst nicht die Winkel angeben, welche diese Netzebenenscharen untereinander einschließen. Dazu ist es notwendig, durch mechanische Einwirkung eine sogenannte „*höhere Orientierung*" zu erzeugen, d. h. zu erreichen, daß die Micellen nicht nur mit ihrer Längsrichtung, sondern auch mit einer Querrichtung parallel zueinander gelagert sind. Erstmalig an einem Eiweißstoff gelang es uns beim Seidenfibroin,[6] eine solche „*höhere Orientierung*" zu erzeugen, indem wir an der aus der spinnreifen Raupe herauspräparierten Fibroinmasse gleichzeitig eine Streckung und Walzung vornahmen. Später konnte *Astbury*[7] an Keratin den gleichen Effekt erzielen.

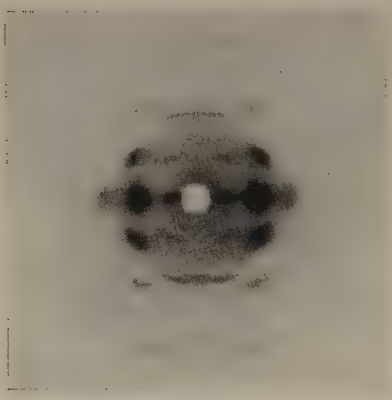


Abb. 1. Faserdiagramm von Seidenfibroin (nach Hess und Trogus).

Der Unterschied zwischen einem Präparat mit Faserstruktur und einem solchen mit höherer Orientierung tritt besonders deutlich in Erscheinung, wenn wir nicht wie gewöhnlich *senkrecht* zur Faserachse, sondern *in* Richtung der Faserachse durchleuchten. Bei Faserstruktur erhalten wir dann ein aus gleichmäßigen Kreisen bestehendes Diagramm, weil die Anordnung der Micellen um die Strahlrichtung herum rotationssymmetrisch ist. Bei höherer Orientierung hingegen ergibt sich ein aus Sicheln bestehendes Diagramm, deren Winkelabstand unmittelbar auf den Winkel der Netzebenen untereinander schließen läßt, die den Elementarkörper

[4] *R. Brill*, Liebigs Ann. Chem. **434**, 204 (1923).
[5] *W. T. Astbury*, Kolloid-Z. **69**, 340 (1934).
[6] *O. Kratky*, Z. physik. Chem., Abt. B **5**, 297 (1929). — *O. Kratky* und *S. Kuriyama*, Z. physik. Chem., Abt. B **11**, 363 (1931).
[7] *W. T. Astbury* und *W. A. Sisson*, Proc. Roy. Soc. (London), Serie A **150**, 533 (1935).

seitlich begrenzen. Auf diese Weise gelangte *R. Brill*[8] auf Grund der Versuche von *Kratky* und *Kuriyama*[6] beim Seidenfibroin zu einem Elementarköper, der senkrecht zur Faserrichtung Achsenlängen von $a = 9{,}65$ Å und $c = 10{,}4$ Å besitzt. Die 9,65 Å lange a-Achse ist, wie aus dem intensiven Auftreten der zweiten Ordnung der entsprechenden Netzebene hervorgeht, unterteilt in $2 \times 4{,}82$ Å. Sie legt sich bei Walzung stets in die Walzebene, bildet also offenbar zusammen mit der Faserachse b die am stärksten entwickelte Fläche der blättchenförmigen Micellen.[6] Der Winkel, den die beiden Nebenachsen a und c miteinander einschließen, beträgt 62,4°.

Beim β-Keratin sind die Netzebenenabstände der den Elementarkörper seitlich begrenzenden Netzebenen 9,3 Å und 9,8 Å. Der Winkel β dieser beiden Ebenen liegt, wie *Astbury* aus Diagrammen von Präparaten mit höherer Orientierung schließen konnte, sicher nicht weit von 90° entfernt. Die Achsenlängen erhält man dann durch Division der Netzebenenabstände durch $\sin\beta$, wie das Abb. 2 verständlich macht, also

$$a = \frac{9{,}3}{\sin\beta}\ \text{Å und } c = \frac{9{,}8}{\sin\beta}\ \text{Å}.$$

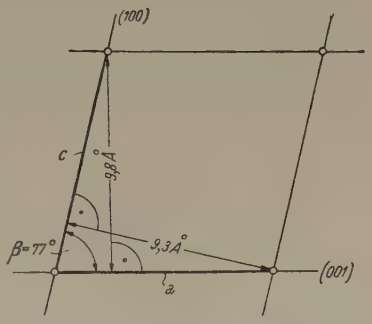


Abb. 2. Zusammenhang zwischen den Netzebenenabständen von (100) und (001) und den Achsenlängen a und c.

Für einen Winkel β nahe an 90° liegt $\sin\beta$ nahe an 1, so daß die Achsenlängen nur wenig größer als die angegebenen Netzebenenabstände sind. Die Netzebene mit D = 9,3 Å tritt in zweiter Ordnung sehr intensiv auf, es liegt also wieder eine Unterteilung der a-Achse in $2 \times \frac{4{,}65}{\sin\beta}$ vor und wieder legt sich die ab-Ebene bei Orientierungsversuchen in die Walzebene, ist also auch hier im Wachstum besonders ausgezeichnet.

Die Ähnlichkeiten zwischen Seidenfibroin und β-Keratin sind demnach sehr bemerkenswert, wie dies die folgende Zusammenstellung noch einmal zeigt:

Seidenfibroin: $a = 9{,}65$ Å, $b = 7$ Å, $c = 10.4$ Å,

β-Keratin: $a = \frac{9{,}3}{\sin\beta}$ Å, $b = 6{,}66$ Å, $c = \frac{9{,}8}{\sin\beta}$ Å,

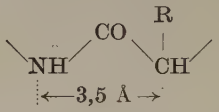
wobei β nicht weit von 90° abweicht. Bei beiden Substanzen ist die a-Achse halbiert (intensives Auftreten der zweiten Ordnung) und ist die ab-Ebene besonders stark entwickelt.

Bis zu diesem Punkt handelt es sich um rein röntgenographische Er-

[8] Z. physik. Chem., Abt. B 53, 61 (1943).

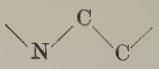
gebnisse der Elementarkörperbestimmung. Wir wollen nun sehen, ob sich diese Ergebnisse mit unseren Vorstellungen vom materiellen Aufbau in Einklang bringen lassen, bzw. welche Schlüsse wir hinsichtlich der Anordnung der Aminosäuren aus den gefundenen Elementarkörperdimensionen ziehen können.

Schon zu Beginn der röntgenographischen Eiweißstrukturforschung hat *R. Brill*[4] auf Grund von Symmetriebetrachtungen neben anderen Möglichkeiten die Annahme zur Diskussion gestellt, daß im Seidenfibroin entlang der Faserachse Polypeptidketten verlaufen. *K. H. Meyer* und *H. Mark*[9] haben dann gezeigt, daß gerade diese Vorstellung eine zwanglose Erklärung zahlreicher Eigenschaften des Seidenfibroins (z. B. des mechanischen Verhaltens) liefert und insbesondere die Länge der in der Faserrichtung liegenden *b*-Achse quantitativ verstehen läßt. Berechnet man nämlich für den Fall der vollkommenen Streckung die Länge eines Peptidrestes



so kommt man auf einen Wert von 3,5 Å, der sehr genau der *halben* Länge des Elementarkörpers von Seidenfibroin entspricht. Die oben erwähnte Tatsache, daß die Unterteilung der Elementarkörperlänge in zwei Hälften von je 3,5 Å sehr ausgeprägt ist, findet also eine befriedigende Erklärung in der Vorstellung einer in der Längsrichtung des Elementarkörpers verlaufenden Polypeptidkette. Natürlich erstreckt sich diese Kette durch viele Elementarkörper hindurch, und der aus zwei Peptidresten gebildete Ausschnitt stellt nur jene Gruppe dar, durch deren regelmäßige Wiederholung die ganze Kette aufgebaut werden kann. Daß man bei den weniger regelmäßig gebauten Gliedern dieser Gruppe, z. B. bei dem durch die Streckung des α-Keratins erhaltenen β-Keratin eine Länge des Aminosäurerestes von nur 3,33 Å findet, erklärt *Astbury* mit einer gewissen Verwindung der Kette.

Wie sich in neuerer Zeit ergeben hat, ist auf Grundlage der gleichen Vorstellung aber auch die Länge der *a*-Achse beim Seidenfibroin (9,65 Å) und β-Keratin $\left(\frac{9{,}3}{\sin\beta}\right)$ quantitativ zu verstehen. Wir können heute als sicher annehmen, daß der Zusammenhalt benachbarter Ketten in der durch das Skelett der Kette, d. h. die Schwerpunkte der Kettenatome



gebildeten Ebene durch „*Wasserstoffbindungen*" zwischen den CO- und NH-Gruppen benachbarter Ketten erfolgt. Nachdem *Astbury*[5,10] und

[9] Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1932 (1928).
[10] *W. T. Astbury*, Trans. Faraday Soc. **36**, 871 (1940).

später *Huggins*[11] die Hypothese der Existenz solcher Bindungen in den Eiweißstoffen vertreten hatten, konnte *R. Brill*[12] an Modellsubstanzen, den eiweißähnlichen Kondensationsprodukten aus Diamiden und Dicarbonsäuren die Existenz solcher Bindungen aus den zwischen CO- und

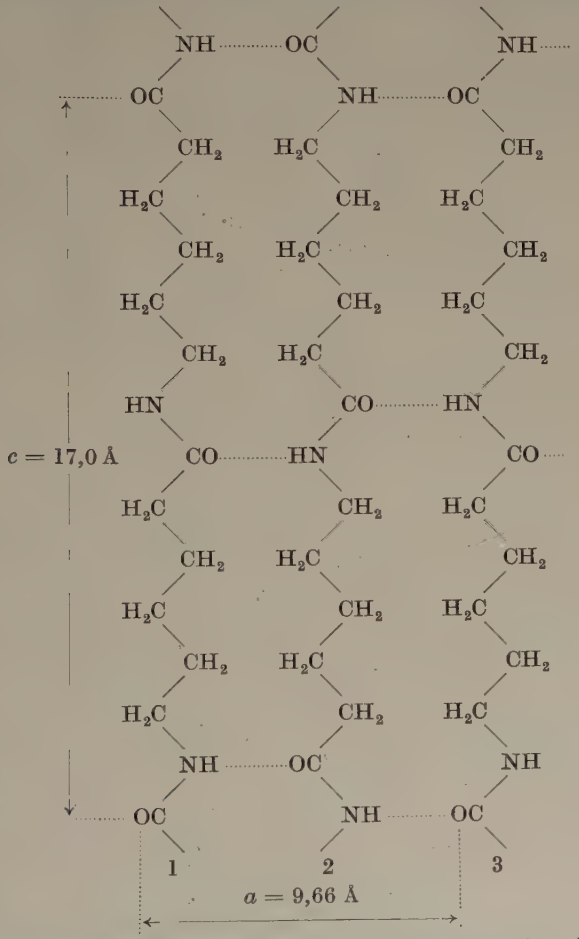


Abb. 3. Aufbauschema eiweißähnlicher Kondensationsprodukte nach *Brill*.

NH-Gruppen benachbarter Ketten auftretenden Abständen nachweisen. Abb. 3 gibt das Schema. Bald darauf haben *H. Nowotny* und *H. Zahn*[13] bei β-Keratin gezeigt, daß auch hier die Ketten in Abständen angeordnet sind, die nur bei Annahme von Wasserstoffbindungen verstanden werden

[11] J. chem. Physics **8**, 598 (1940).
[12] Naturwiss. **29**, 220 (1941).
[13] Z. physik. Chem., Abt. B **51**, 265 (1942).

können (Abb. 4). Abschließend hat wieder *R. Brill*[14] unter Verwendung der neuesten Daten über Atomradien und die Abstände bei der Wasserstoffbindung — und unter Anbringung kleinerer Korrekturen an den Werten von *Nowotny* und *Zahn* — die Entfernung der Polypeptidachsen voneinander neu berechnet und kommt auf einen Wert von 4,77 Å. Dieser entspricht recht genau der halben Länge der *a*-Achse von Seidenfibroin (= 4,82 Å) und auch der halben Länge der *a*-Achse von *β*-Keratin, wenn wir den experimentell aus dem Diagramm eines höher orientierten Präparates nicht genau bestimmbaren Winkel $\beta = 77°$ setzen, denn $\frac{9{,}3}{2 \cdot \sin 77°} = 4{,}77$. Die Größe der *a*-Achse der *β*-Form der Eiweißfasern hat mithin ebenfalls eine quantitative Deutung erfahren und wir können die Vorstellung des seitlichen Verbandes der Polypeptidketten durch Wasserstoffbindungen als sehr gut fundiert ansehen. *Astbury* hat die halbe Länge der *a*-Achse als „*Rückgratdicke*" bezeichnet.

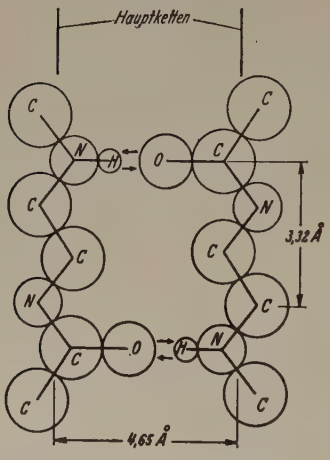


Abb. 4. Kettenabstand in Seidenfibroin bei Annahme von Wasserstoffbindungen, nach *Nowotny* und *Zahn*.

Hinsichtlich der Berechnung der dritten, der *c*-Achse, die *Astbury* „*Seitenkettenlänge*" nennt, liegen noch keine quantitativen Ansätze vor. Es ist wahrscheinlich, daß in dieser Richtung die Seitenketten verlaufen, die bei verschiedenen Substanzen der Gruppe nicht ganz gleiche Durchschnittslänge haben. Damit steht auch der röntgenographische Befund *Astbury*s in guter Übereinstimmung, daß der Abstand von Substanz zu Substanz etwas variiert.

Eine *Kontrolle* der gegebenen Vorstellung können wir noch in der Weise vornehmen, daß wir das röntgenographisch ermittelte Viertelelementarkörpergewicht mit den chemischen Erwartungen vergleichen. Multiplizieren wir dieses einem Aminosäurerest zukommende Volumen mit der Dichte und dividieren wir das erhaltene Gewicht durch das eines Wasserstoffatoms $\frac{1}{6{,}03 \cdot 10^{23}} = 1{,}65 \cdot 10^{-24}$ g, so erhalten wir z. B. beim *β*-Keratin nach *Astbury* etwa den Wert 118. Unter Verwendung einer Dichte $d = 1{,}3$ finden wir nämlich:

$$\frac{a \cdot b \cdot c \cdot d}{2 \cdot 2 \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24}} = \frac{9{,}3 \cdot 6{,}66 \cdot 9{,}7 \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-24}}{2 \cdot 2 \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24}} = 118.$$

Nun hat allerdings *Astbury* bei dieser Berechnungsweise angenommen,

[14] Z. physik. Chem., Abt. B **53**, 61 (1943).

daß die a- und c-Achsen aufeinander senkrecht stehen. Setzen wir aber den Winkel nach obigem mit 77° fest, wie das nach *Brill* am wahrscheinlichsten ist, so müssen wir bei Bestimmung des Elementarkörpergewichtes den Zähler der Formel noch mit $\sin 77° = 0{,}975$ multiplizieren und erhalten dann als mittleres Gewicht eines Aminosäurerestes den Wert 115. Anderseits ist das durch chemische Analyse bestimmte mittlere Gewicht eines Aminosäurerestes in der gleichen Substanz 116. Die Übereinstimmung ist mithin eine vollkommene und wir haben durch diese „*röntgenographische Wägung*" eine neuerliche Bestätigung für Größe und Inhalt des Elementarkörpers gewonnen.

Nicht ganz so einfach ist die quantitative Deutung des Röntgenbildes von *α-Keratin*. Zunächst wollen wir die Tatsache ins Auge fassen, daß mit dem Übergang der α- in die β-Form eine weitgehende Änderung des Röntgendiagramms verbunden ist, und zwar nicht nur hinsichtlich der Bogenlänge der Interferenzsicheln, also der micellaren Orientierung, sondern auch hinsichtlich der Abstände der Reflexe von der Mitte des Diagramms.[2] Das bedeutet aber, daß sich die Netzebenenabstände geändert haben und damit ein vollkommener Umbau des inneren Gefüges der kristallinen Bereiche stattgefunden hat. Wir dürfen also annehmen, daß der Dehnungsmechanismus ein molekularer ist. Da die β-Form den am weitesten gestreckten Zustand einer Polypeptidkette darstellt, muß mithin die α-Form ein irgendwie gefalteter und, wegen des Auftretens einigermaßen scharfer Röntgeninterferenzen, ein regelmäßig gefalteter Zustand sein. Bei dem Versuche, ein geeignetes Modell zu entwerfen, darf vor allem die folgende Angabe Verwendung finden. Die Identitätsperiode des α-Keratins in der Faserrichtung beträgt 5,14 Å. Da der Übergang in die β-Form mit einer Dehnung um maximal 100% verknüpft ist und wir einen molekularen Streckungsmechanismus zugrunde legen, so ist der zuerst auf einer Länge von 5,14 Å untergebrachte Kettenabschnitt nunmehr auf eine Länge von über 10 Å verteilt, was der Längenerstreckung von 3 Aminosäureresten ($3 \times 3{,}33 = 9{,}99$ Å) entspricht, so daß wir innerhalb der Identitätsperiode von 5,14 Å beim α-Keratin ebenfalls 3 Aminosäurereste unterzubringen haben. Wichtig ist ferner die Feststellung, daß die der Seitenkettenlänge entsprechende Periode erhalten bleibt, wir also eine Faltung der Kette in ihrer Ebene annehmen dürfen. *Astbury*[2,15] hat zunächst die Vorstellung entwickelt, daß eine diketopiperazinartige Faltung im Sinne der Abb. 5 vorliegt, mußte diese aber auf Grund einer von verschiedenen Seiten[16] erhobenen Kritik fallen

---

[15] *W. T. Astbury*, Trans. Faraday Soc. **36**, 871 (1940) — *W. T. Astbury* und *D. M. Wrinch*, Nature **139**, 798 (1937).

[16] *W. Harrison*, J. Textile Inst. **28**, 110 (1937). — *H. Neurath*, J. physik. Chem. **44**, 296 (1940). — *K. H. Meyer*, Die hochpolymeren Verbindungen, Bd. II, von *K. H. Meyer* u. *H. Mark*, Hochpolymere Chemie. Leipzig: Akad. Verl.-Ges. 1940.

lassen. Es ergab sich nämlich, daß bei dieser Faltung die Seitenketten räumlich nicht untergebracht werden können. Neuerdings hat *Astbury*[17] das Schema in Abb. 6 zur Diskussion gestellt, in welchem die auf der aus horizontalen und vertikalen Teilen zusammengesetzten Linie ein-

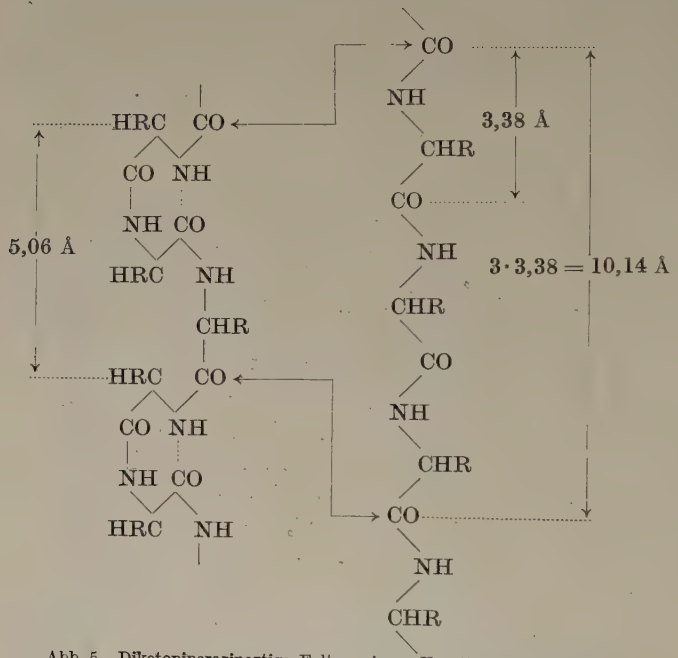


Abb. 5. Diketopiperazinartige Faltung im α-Keratin nach der älteren *Astbury*schen Auffassung.

Abb. 6. Faltungsschema im α-Keratin nach der neueren *Astbury*schen Auffassung.

gezeichneten Punkte die Schwerpunkte der einzelnen Aminosäurereste darstellen. Die Seitenketten sind abwechselnd aus der Papierebene heraus und in die Papierebene hinein gerichtet zu denken. Da nun etwa die Hälfte aller Seitenketten polarer und die andere Hälfte nichtpolarer Natur ist, liegt es weiter nahe anzunehmen, daß alle polaren Seitenketten nach der einen und alle nichtpolaren nach der anderen Richtung verlaufen. Die gleichartigen Seitenketten, also polare untereinander und nichtpolare untereinander, ziehen sich nun an und sind, wie das Schema erkennen läßt, immer in Gruppen zu dreien angeordnet. Durch diese Vorstellung soll die Stabilität der α-Konfiguration erklärt werden. Es muß mit aller Deutlichkeit gesagt werden, daß diese Interpretation des α-Diagramms aber nur als eine Arbeitshypothese aufzu-

[17] *W. T. Astbury*, Chem. and Ind. **60**, 491 (1941); J. chem. Soc. London **1942**, 337.

fassen ist und eine ähnlich gesicherte Deutung des Röntgenbildes, wie im Falle der β-Form, bisher nicht gelungen ist. Es sind auch, besonders von *Elöd*, *Nowotny* und *Zahn*,[13] Einwände gegen die *Astbury*sche Deutung gemacht worden, auf die aber im Rahmen dieser kurzen Darstellung nicht eingegangen werden kann.

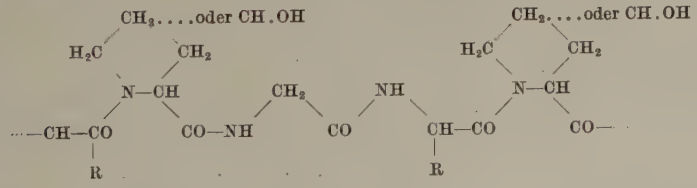
Noch weniger Sicheres wissen wir vom überkontrahierten Zustand. Während ihn *Astbury* als eine noch viel stärker gefaltete Form auffaßt, konnten *Elöd*, *Nowotny* und *Zahn*[18] die Vorstellung sehr wahrscheinlich machen, daß wir es hier nur mit einer durch Unordnung und Kleinheit der Kristallite gekennzeichneten β-Form zu tun haben.

Kollagengruppe.

Sie umfaßt vor allem die folgenden Substanzen:

1. Eiweißfasern des Bindegewebes, d. i. das gewöhnliche Kollagen des Lederchemikers.
2. Sehnen.
3. Schwimmblase.
4. Gelatine (als Abbauprodukt).

Das Kollagen tritt nach den Befunden von *Astbury*[19] nur in *einer* röntgenographischen Modifikation auf. Sie ähnelt sehr dem β-Keratin in Rückgratdicke und Seitenkettenabstand, unterscheidet sich aber erheblich in der halben Faserperiode. Diese ist nicht 3,5 Å, sondern nur etwa 2,9 Å. Eine Deutung kann mit *Astbury* auf Grund der Tatsache gegeben werden, daß nach den Ergebnissen der chemischen Analyse etwa jeder dritte Rest Prolin oder Oxyprolin ist, wir also zu folgendem Formelbild kommen:



Die Übereinstimmung der auf Grund dieses Schemas berechneten Faserperiode mit der tatsächlich gefundenen von 2,9 Å ist eine praktisch vollkommene. Die Verkürzung gegenüber dem Wert der Keratin-Myosingruppe ist auf die durch den Einbau der Prolinreste bedingten besonderen sphärischen Verhältnisse zurückzuführen.

---

[18] *H. Zahn*, Röntgenographie der Schafwolle, in: Kolloidchemisches Taschenbuch, 2. Aufl. Leipzig: Akad. Verl.-Ges. 1943. — *E. Elöd* und *H. Zahn*, Kolloid-Z. **108**, 94 (1944); Melliand Textilberichte **25**, 73 (1944).

[19] J. int. Soc. Leather Trades Chemists. **24**, 69, (1940).

Kleinwinkelreflexe.

Wir haben bisher nur von der Deutung der Reflexe gesprochen, die bei verhältnismäßig großen Winkeln auftreten. Nun wissen wir seit etwa 10 Jahren durch die Untersuchungen englischer und amerikanischer Forscher[20,21], daß bei verschiedenen faserförmigen Eiweißstoffen unter sehr kleinen Winkeln 2ϑ weitere Reflexe auftreten, die gemäß der *Bragg*schen Beziehung

$$n\,\lambda = 2\,D\sin\vartheta \tag{1}$$

(λ = Wellenlänge, n = Ordnung des Reflexes) sehr großen Netzebenenabständen D entsprechen müssen. Sie geben Kunde vom Vorhandensein von Regelmäßigkeiten im Aufbau dieser Eiweißstoffe, die sich auf sehr große Entfernungen erstrecken. Es muß also ein weiträumiger, viele der bisher diskutierten „*Elementarkörper*" umfassender Bauplan vorhanden sein. Uns interessieren besonders die Reflexe, die am Meridian, das heißt der der Faserrichtung parallelen vertikalen Mittellinie der Aufnahmen auftreten, weil sie unmittelbar in Beziehung zu den Gesetzmäßigkeiten im Aufbau in Richtung der Polypeptidketten stehen. Stellen wir uns z. B. vor, es würde in jeder Polypeptidkette ein Zyklus von 72 Aminosäureresten auftreten, d. h. eine bestimmte Aufeinanderfolge von 72 Aminosäuren sich ständig wiederholen, so müßte ein Netzebenenabstand zu finden sein, der der Länge von 72 Aminosäureresten entspricht, d. h. im Falle des Kollagens $72 \times 2{,}9 = 208{,}8$ Å beträgt. Natürlich könnten auch höhere Ordnungen dieser Grundperiode in Erscheinung treten, die nach (1) zu Reflexen bei größeren Ablenkungswinkeln führen:

$$\sin\vartheta = n\,\frac{\lambda}{2\,D} \tag{1'}$$

Schreibt man (1) in der Form:

$$\frac{D}{n} = \frac{\lambda}{2\sin\vartheta} \tag{1''}$$

und bezeichnet $\frac{D}{n}$ ebenfalls als „*Netzebenenabstand*", so können in diesem Sinne außer dem Grundwert D auch „*Netzebenenabstände*" auftreten, die ganzzahlige Bruchteile desselben sind.

Es muß also Zusammenhänge zwischen dem materiellen Inhalt, d. h. der Art der Zusammensetzung aus den verschiedenen Aminosäuren, und den röntgenographisch feststellbaren Riesenperioden geben. *Astbury*[1] hat versucht, in diese Zusammenhänge etwas tiefer einzudringen, indem er von der Vorstellung ausging, daß jedem Fasereiweißstoff ein bestimmter „*Idealbauplan*" zugrunde liege. Die Häufigkeit, mit der die verschiedenen

[20] *R. B. Corey* und *R. W. G. Wyckoff*, J. biol. Chemistry **114**, 407 (1936); *R. W. G. Wyckoff* und *R. B. Corey*, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **34**, 285 (1936); *R. W. G. Wyckoff*, *R. B. Corey* and *J. Biscoe*, Science **82**, 175 (1935).

[21] *I. MacArthur*, Nature **152**, 38 (1943).

Aminosäuren in ihm vorkommen, soll durch die von *Bergmann* und *Niemann*[22] auf Grund chemischer Analysenbefunde aufgestellte Regel gegeben sein, daß die „*Frequenzen*" f aller Aminosäuren durch einen Ausdruck von der Form

$$f = 2^n \times 3^m$$

geregelt werden, worin n und m ganze Zahlen sind. Unter „*Frequenzen*" verstehen *Bergmann* und *Niemann* jene Anzahl von Aminosäuren, auf welche *ein* Rest der betreffenden Art kommt. Tatsächlich treten nach den Analysenbefunden Abweichungen von dieser Regel auf. Insoweit sie nicht auf Analysenfehler zurückgeführt werden können, sollen sie durch Austausch einzelner Aminosäuren des Idealbauplanes gegen andere Aminosäuren zustande kommen. *Astbury* nimmt also ähnliche Verhältnisse an, wie sie heute z. B. in der Silikatchemie durchaus geläufig sind. Der Idealbauplan als Konstruktionsidee behält also auch dann seinen Sinn, wenn, von ihm ausgehend, ein gewisser Austausch einzelner Baugruppen gegen andere erfolgt ist.

Auf Grundlage einer solchen Vorstellung hat nun *Astbury*[1] die auftretenden Reflexe gedeutet. Er mußte mit hypothetischen Riesenperioden operieren; z. B. kam er bei Kollagen auf eine Periode von 838 Å, bei Keratin auf eine noch sehr viel größere.

Es schien nun ratsam, den Versuch zu unternehmen, diese Perioden wirklich zu messen. Die in früheren Untersuchungen entwickelte Kleinwinkelmethode[23] ermöglichte es uns, Netzebenenabstände bis 700 Å zu bestimmen. Als Objekt für unsere Untersuchungen benützten wir eine

Tabelle 1. Netzebenenabstände in Richtung der Faserachse bei Känguruh-Schwanzsehne.

D exp.	Ordnung n	$\frac{642}{n}$	Intensität	D exp.	Ordnung n	$\frac{642}{n}$	Intensität
642	1	642	sehr stark	53,4	12	53,5	schwach
321	2	321	sehr stark	36,6	18	35,7	schwach
214,5	3	214	sehr stark	32,2	20	32,1	mittel
160,5	4	160,6	schwach	24,2	26	24,7	sehr schwach
128,3	5	128,5	schwach	21,6	30	21,4	sehr schwach
107,8	6	107	sehr stark	(8,00)	80	(8,03)	schwach
90,7	7	91,7	schwach	4,52	140	4,58	sehr schwach
79,4	8	80,3	stark	4,00	160	4,01	schwach
70,7	9	71,3	stark	3,51	180	3,57	sehr schwach
58,3	11	58,3	mittelstark	2,88	220	2,92	stark

[22] *M. Bergmann* und *C. Niemann*, J. biol. Chemistry **110**, 471 (1935); **115**, 77 (1936); **118**, 301 (1937); Science **86**, 187 (1937).

[23] *O. Kratky* und *F. Schoszberger*, Z. physik. Chem., Abt. B **39**, 145 (1938); *O. Kratky*, *A. Sekora* und *R. Treer*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 587 (1942).

Substanz der Kollagengruppe, nämlich die Schwanzsehne des Känguruhs, an welcher *Wyckoff* und *Corey*[20] Perioden bis 100 Å gemessen hatten. Es gelang uns nun tatsächlich, am Meridian dieser Aufnahme eine Riesenperiode von 642 Å aufzufinden,[24] der größte bisher direkt gemessene Netzebenenabstand.[25] Wie die Tab. 1 zeigt, treten außerdem zahlreiche Ordnungen dieses Abstandes auf, bis zur 220. Ordnung. Diese entspricht einem Abstand von $\frac{642}{220} = 2{,}89$ Å, d. i. der Länge eines einzelnen Aminosäurerestes. Es erscheint demnach erwiesen, daß die Riesenperiode eine Gruppe von 220 Resten enthält und beim mittleren Restgewicht des Kollagens von etwa 94 einem „*Molekulargewicht*" von $220 \times 94 \approx 20.000$ entspricht.

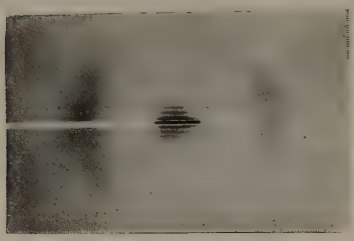


Abb. 7. Kleinwinkel-Röntgenreflexe bei Känguruh-Schwanzsehne (*Kratky* und *Sekora*).

Abb. 7 zeigt ein Röntgendiagramm dieser Art, Abb. 8 und 9 bringt entsprechende Photometerkurven. Wir vermerken, daß sich die 1., 2.,

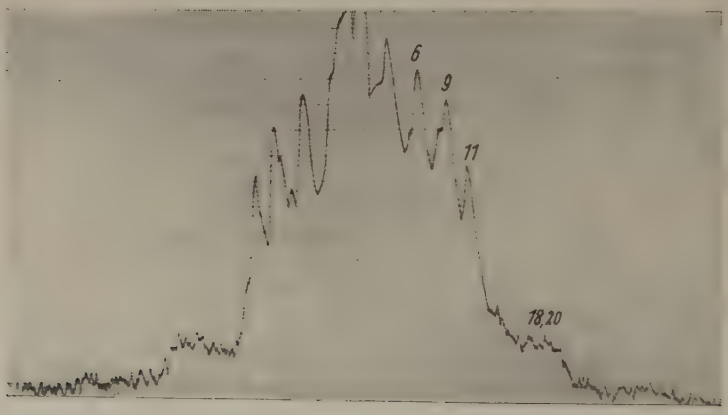


Abb. 8. Photometerkurve des Röntgendiagramms von Känguruhschwanzsehne. Schwache Auflösung (*Kratky* und *Sekora*).

[24] *O. Kratky* und *A. Sekora*, J. makrom. Chem., 3. Reihe **1**, 113 (1943).

[25] Der Verfasser wurde vor kurzem durch die Zuschrift eines Fachkollegen auf die etwas vor der Arbeit von *Kratky* und *Sekora* (Fußnote 24) erschienene Notiz von *R. S. Bear* (J. Amer. chem. Soc. **64**, 727 [1942]) aufmerksam gemacht, worin bei Kollagen ebenfalls die Auffindung einer Periode von 640 Å mitgeteilt wird. Wie aus der raschen Aufeinanderfolge und der mangelhaften Nachrichtenübermittlung im Kriege hervorgeht, ist unsere Untersuchung unabhängig und ohne Kenntnis der erwähnten Arbeit durchgeführt worden. Außerdem beschränkt sich die amerikanische Notiz auf die Feststellung

3., 6., 8., 9., 11., 20. und 220. Ordnung durch besondere Intensität auszeichnet. *Das Auftreten einzelner hervorgehobener Reflexe gibt nun einen wichtigen Hinweis auf die Anordnung der Aminosäurereste.* Machen wir einmal die einfache Annahme, es würde ein Aminosäurerest von hohem Gewicht, also besonders starkem Streuvermögen für die Röntgenstrahlung regelmäßig, d. h. in gleichen Abständen angeordnet sein und z. B. innerhalb eines Zyklus von 220 Resten 20mal vorkommen, also an jeder 11. Stelle sitzen. Dann wäre durch diese Aminosäure die große Periode 20fach unterteilt und demgemäß würde es zu einem intensiven Auftreten der 20. Ordnung kommen. Dabei wurde angenommen, daß die Gleichheit der Abstände zweier aufeinanderfolgender Aminosäuren der hervorgehobenen

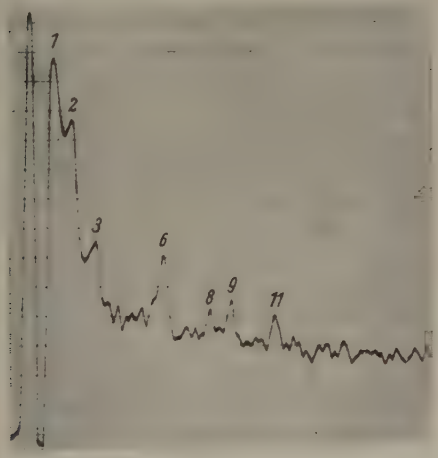


Abb. 9. Photometerkurve des Röntgendiagramms von Känguruh-Schwanzsehne. Starke Auflösung (*Kratky* und *Sekora*).

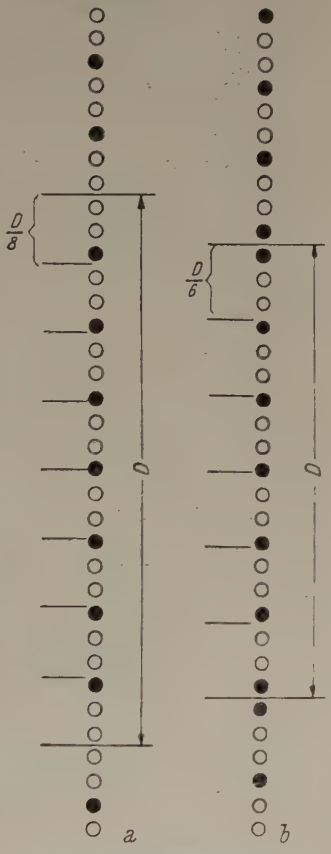


Abb. 10. Die äquidistante Anordnung der sieben vollgezeichneten Elemente innerhalb der Periode *D* kann zum intensiven Auftreten der 8. Ordnung (*a*), bzw. der 6. Ordnung (*b*) führen.

Art auch über das Ende eines Zyklus hinweg erhalten bleibt, also in bezug auf die

---

einiger gemessenen Netzebenenabstände, während in unserer Mitteilung sowie im vorliegenden wesentliche Gesichtspunkte für die Ausgestaltung einer Theorie des molekularen Aufbaues von Kollagen gebracht werden. Nachtrag bei der Korrektur: Inzwischen sind weitere Untersuchungen von *Bear* über den gleichen Gegenstand bekannt geworden. J. Amer. chem. Soc. **64**, 1784 (1943); **66**, 1297, 2043 (1944); **67**, 1625 (1945).

betreffende Aminosäure eine echte, d. h. durchlaufende Periodizität mit dem Abstand $\frac{642}{20}$ Å vorliegt. Dieser Fall *kann* realisiert sein, wenn die Zähligkeit (d. h. die Anzahl von Resten der betreffenden Sorte, welche auf 220 Reste entfallen) in 220 enthalten ist. Der Fall kann jedoch nicht vorliegen, wenn eine solche Teilbarkeit fehlt. Die äquidistante Anordnung muß sich dann auf einen Zyklus beschränken und im nächsten Zyklus wieder neu beginnen. Abb. 10 macht verständlich, wie das gemeint ist. In dem dort dargestellten Zyklus ist eine bestimmte Sorte (volle Kreise) mit der Zähligkeit 7 vertreten. Auch bei solchen Anordnungen treten bestimmte Ordnungen der Grundperiode D mit großer Intensität auf: so bei Abb. 10a die 8. und bei Abb. 10b die 6. Ordnung. Zwar ist die große Periode bei unserem Beispiel durch die hervorgehobene Aminosäuresorte nicht in 8 bzw. 6 *genau* gleiche Teile geteilt, aber eine Verstärkung der 8. bzw. 6. Ordnung resultiert auch bei annähernder Unterteilung. — Eine weitere Variation tritt ein, wenn der Zyklus tatsächlich einem chemischen Molekül entspricht — er kann ebensogut nur einen sich periodisch wiederholenden Ausschnitt eines chemischen Moleküls darstellen — und die Molekülenden einen Abstand voneinander haben, durch den alle Periodizitäten gestört bzw. modifiziert werden.

Wir wollen nun nachsehen, ob beim untersuchten Objekt ein in die Augen springender Zusammenhang zwischen der Zähligkeit der Aminosäurereste und den auftretenden Ordnungen der großen Periode besteht.

Tabelle 2. Zurückführung der Meridianreflexe von Kollagen auf die regelmäßige Anordnung der Aminosäuren.

Aminosäuren	Molekular-Gewicht minus 112	Zähligkeit	Ordnung intensiver Reflexe
Histidin	+ *53*	1,2	1, 2, 3
Asparaginsäure	+ *21*	5,24	6
Lysin	+ *34*	8,3	8, 9
Leucin, Isoleucin	+ 19	11,2	11
Arginin	+ *62*	10,7	
Alanin	— 23	20,4	20
Oxyprolin	+ 19	22,8	
Prolin	+ 3	35,2	
Glycin	— *37*	70.5	

Das soll an Hand von Tab. 2 geschehen, welche für die im Kollagen vorhandenen Aminosäuren die Abweichung ihres Gewichtes vom mittleren, $94 + 18 = 112$ betragenden Aminosäuregewicht angibt. Diese Abweichung — gleichgültig ob positiv oder negativ — ist ein unmittelbares Maß für die röntgenographische Wirksamkeit der betreffenden Aminosäuresorte in der Kette. Die in der nächsten Spalte angegebene Zählig-

keit (Anzahl von Resten, welche auf 220 Reste entfallen) wurde auf Grundlage der Analysenwerte von *Bergmann* und *Niemann* berechnet. Die Zahlen sind natürlich mit Analysenfehlern behaftet und wir können ruhig annehmen, daß die Werte in Wahrheit ganzzahlig sind.

Am stärksten wirksam in der Kette ist das Arginin mit der Abweichung 62 und der Zähligkeit ≈ 11. Eine durchgehende Periodizität wäre möglich, da 220 durch 11 teilbar ist. Tatsächlich tritt die 11. Ordnung intensiv auf, wie aus Tab. 1 und Abb. 9 hervorgeht. Außerdem wurde der Reflex in der letzten Spalte der Tab. 2 verzeichnet. — An nächster Stelle kommt das Histidin mit einer Differenz 53 und der Zähligkeit ≈ 1. Möglicherweise ist die Grundperiode noch besonders hervorgehoben, etwa durch das Molekülende, und es ist daher verständlich, daß außer der 1. Ordnung, in der Intensität abfallend, auch noch die 2. und 3. Ordnung dieser Periode mit erheblicher Intensität auftritt. — Ferner haben wir eine Markierung durch das Lysin mit der Differenz 34 zu erwarten. Mit seiner Zähligkeit 8,3 (in Wahrheit also 8 oder 9) wird man die intensiv auftretende 8. und 9. Ordnung in Zusammenhang bringen. Eine durchgehende Periodizität ist hier nicht möglich. — Dem Alanin mit der Differenz 23 und der Zähligkeit ≈ 20 können wir die 20. und der Asparaginsäure mit der Differenz 21 und der Zähligkeit ≈ 5 die 6. Ordnung zuschreiben. Leucin und Isoleucin mit der Differenz 19 und der Zähligkeit ≈ 11 betonen nochmals die 11. Ordnung.

Auf diese Weise sind wir, wenn wir von den ganz hohen Ordnungen einmal absehen, zu *allen* und *nur* den tatsächlich auftretenden intensiven Reflexen gelangt, wie ein Vergleich der in der letzten Spalte von Tab. 2 verzeichneten, d. h. durch die Aminosäuren *verlangten* und der gemäß Tab. 1 und besonders Abb. 9 tatsächlich *auftretenden* intensiven Reflexe zeigt.

Diese Übereinstimmung ist zweifellos mehr als ein Zufall, und es ist daher sicher sinnvoll, bei der Aufstellung eines Bauplanes derartige — durchlaufende und nichtdurchlaufende — Regelmäßigkeiten in der Anordnung der Aminosäurereste ins Auge zu fassen.

Ein Punkt wird die Aufstellung eines Bauplanes komplizierter machen. Beim gleichzeitigen Vorhandensein verschiedener Periodizitäten wird sich öfters ergeben, daß ein bestimmter Platz von zwei verschiedenen Aminosäuren gleichzeitig „*gefordert*“ wird. Wenn nun eine der beiden Aminosäuren ausfällt, so wird die Periodizität der betreffenden Sorte gestört. Dennoch kann der betreffende Reflex, wie sich aus den Lehren der Kristallstrukturanalyse ergibt, mit beträchtlicher Intensität auftreten: ähnlich wie ein Kristallreflex auch dann auftritt, wenn das Gitter durch Löcher (Fehlstellen) gestört ist. Derartige Unregelmäßigkeiten, die noch durch weitere anderer Art vermehrt werden können, gehören in das Kapitel der Abweichungen von einem einfachen „*Idealbauplan*“, wie das *Astbury* diskutiert hat.

Es ist selbstverständlich, daß bei weiteren Überlegungen in dieser Richtung *quantitative* Berechnungen über die Interferenzintensitäten einbezogen werden müssen. Es scheint aber, daß eine solche Arbeit erst auf Basis genauerer chemischer Analysenzahlen sinnvoll ist. Wenn wir die Betrachtungen nunmehr schließen müssen, ohne einen konkreten Bauplan aufzustellen, so wird man doch den Eindruck haben, diesem Ziel erheblich näher gekommen zu sein.

Sehr aufschlußreich ist die dem Verfasser von *C. Wolpers* überlassene Tab. 3, in der die oben referierten röntgenographischen Ergebnisse elek-

Tabelle 3. Kollagen.

Röntgenographisch (*Kratky* und *Sekora*)			Elektronenmikroskopisch (*Wolpers*)
Känguruh-Schwanzsehne			Mensch- und Rindersehne
Aminosäuren	Ordnung	Å	
Histidin	1	642	*D*-Teil (Maximalwert) 600 Å
	2	321	*D*-Teil (Minimalwert) 300 Å
	3	214,5	
	6	107,8	δ-Scheiben 110—130 Å (δ_a oder δ_b)
Lysin	8	79,4	δ-Außenlamellen 70—80 Å
	9	70,7	(δ_1 oder δ_4)
Arginin, Leucin, Isoleucin	11	58,3	δ-Innenlamellen 45—60 Å (δ_2 oder δ_3)
Alanin, Oxyprolin	20	32,2	Auflösungsgrenze
	220	2,88	

tronenmikroskopischen Beobachtungen gegenübergestellt werden.[26] Wir sehen, daß die durch die regelmäßige Anordnung der Aminosäuren gegebenen Perioden auch im histologischen Aufbau wiedergefunden werden, womit eine unmittelbare Verknüpfung von molekularem Aufbau und histologischer Struktur gegeben ist. Die Röntgenkleinwinkelmethode und das Elektronenmikroskop überschneiden sich bereits in ihren Aussagen und wir sind offenbar bei diesem komplizierten Eiweißstoff nicht mehr weit vom Ziel entfernt, den Aufbau vom Einzelatom bis zum makroskopischen Körper zu verstehen.

II. Die Eiweiß-Einkristalle.

Vor etwa 15 Jahren wurde in den angelsächsischen Ländern entdeckt, daß man von Einkristallen löslicher Eiweißstoffe Röntgenbilder

[26] *C. Wolpers*, Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. **312**, 292 (1944); Klin. Wschr. **22**, 1 (1943).

erhalten kann,[27] die sich im Prinzip nicht von den Röntgenbildern unterscheiden, die wir von anderen Einkristallen gewinnen. Es sind lediglich alle Ablenkungswinkel viel kleiner und dementsprechend alle Perioden viel größer, als man das sonst gewohnt ist. Es ergeben sich Elementarkörper, deren Gewicht dem Einfachen oder Vielfachen der nach *Svedberg* bestimmten Molekülgrößen entspricht.[28] Die in Lösung vorhandenen Teilchen sind also auch bei der Bildung der Kristallstruktur maßgebend. Sehr punktreiche Röntgenbilder werden von Kristallen in ihrer Mutterlauge erhalten. Es können dort oft Netzebenenabstände herunter bis 1 Å erhalten werden, ein Hinweis dafür, daß die gesetzmäßige Ordnung bis in die atomaren Dimensionen reicht. Beim Trocknen tritt im allgemeinen eine Schrumpfung der Eiweißkristalle ein, die mit einer gewissen Störung der Ordnung verbunden ist, daran erkenntlich, daß meist nur die größeren Netzebenenabständen entsprechenden Reflexe erhalten bleiben. Die Flüssigkeit scheint im wesentlichen zwischen die Eiweißmoleküle, zum Teil vielleicht aber auch in Hohlräume der Moleküle selbst eingelagert zu sein. Der Entzug der letzteren Anteile ist wohl für die Störung der Ordnung beim Trocknen verantwortlich.

Besonderen Aufschluß hinsichtlich der inneren Struktur der Moleküle darf man von jenen Fällen erhoffen, wo in der Elementarzelle ein einzelnes Molekül vorhanden ist, wie z. B. im Falle des Insulins (Molekulargewicht $\approx$ 37000). *Crowfoot*[29] hat an dieser Substanz eingehende Untersuchungen angestellt, mit dem Ziel, den inneren Aufbau des Insulinmoleküls aufzuklären. Leider ist die Durchführung einer *Fourier*-Analyse bei so komplizierten Stoffen im allgemeinen nicht möglich, da die Struktur Tausende unbestimmter Parameter (d. h. Koordinatenwerte der Schwerpunkte von Einzelatomen) enthält. Auch in solchen Fällen läßt sich aber eine sogenannte *Patterson-Harker*-Analyse[30] durchführen, die allerdings zu keinem unmittelbaren Bild der Struktur des Elementarkörpers führt, sondern nur die Gesamtheit der im Objekt vorkommenden Atomabstände nach Größe und Richtung ergibt. Es würde in diesem Zusammenhang zu weit führen, auf die Aussagemöglichkeiten solcher Diagramme einzugehen und sei nur erwähnt, daß *Bernal*[31] versucht hat, wenigstens in

---

[27] *G. L. Clark* und *K. E. Corrigan*, Physiologic. Rev. (2) **40**, 639 (1932); *I. Fankuchen*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2398 (1934). — *J. D. Bernal* und *D. M. Crowfoot*, Nature **133**, 794 (1934).

[28] Zusammenfassende Darstellung: *E. J. Cohn*, *I. Fankuchen*, *J. L. Oncley*, *H. B. Vickery* und *B. E. Warren*, Ann. New York Acad. Sci. **51**, 77 (1941).

[29] *D. M. Crowfoot*, Nature **135**, 591 (1935); **140**, 149 (1937); **144**, 1011 (1939); Proc. Roy. Soc. (London), Serie A **164**, 580 (1938); Chem. Reviews **28**, 215 (1941).

[30] *A. L. Patterson*, Physic. Rev. **46**, 372 (1934); Z. Kristallogr. **90**, 517, 543 (1935).

[31] *J. D. Bernal*, Proc. Roy. Soc. (London), Serie A **170**, 75 (1939).

großen Zügen eine Deutung der von *Crowfoot* am Insulin erarbeiteten *Patterson*-Diagramme zu geben. Er kommt zur Auffassung, daß das Eiweißmolekül offenbar aus Untereinheiten zusammengesetzt ist, für die sich Dimensionen von etwa 10 Å ergeben. Es muß aber gesagt werden, daß diese Deutung von *Bernal* nur einen allerersten Versuch darstellt und daß es auch nur für einen *bestimmten* Schnitt durch den Elementarkörper gelungen ist, zu einer einigermaßen widerspruchsfreien Lösung zu gelangen.

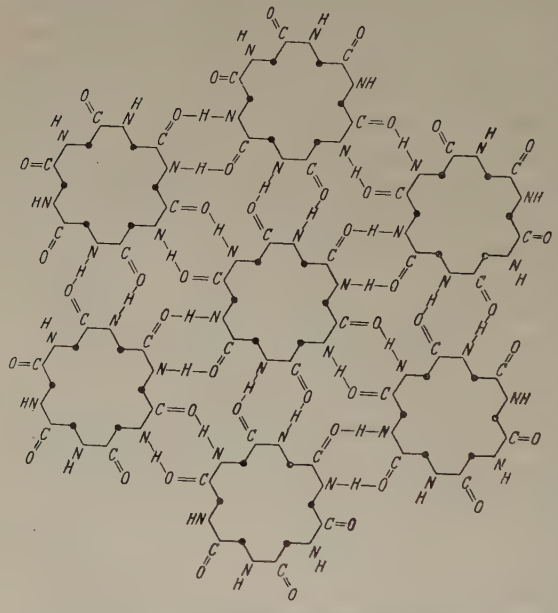


Abb. 11. Aufbau eines globularen Eiweißstoffes nach der Cyclolhypothese von *Wrinch*.

Im Anschluß an die Rechnungen von *Crowfoot* wurde die in den vorhergehenden Jahren von *Wrinch*[32] aufgestellte *Cyclolhypothese* diskutiert, die bestimmte Strukturvorschläge für den Aufbau der globularen Eiweißstoffe aus den Aminosäurebausteinen macht. Abb. 11 gibt einen Begriff davon, wie sich *Wrinch* die Aneinanderfügung der Aminosäurereste zu räumlichen, kugelförmigen Gebilden denkt. Die Ergebnisse von *Crowfoot* wurden von *Langmuir* und *Wrinch*[33] als Stütze für die Cyclolhypothese betrachtet. Gegen diese Auffassung haben sich verschiedene Forscher gewandt. Sehr interessant ist der Versuch von *Riley* und *Fankuchen*,[34] die zur Prüfung der Cyclolhypothese, vom *Wrinch*schen Modell ausgehend, das zu erwartende *Patterson*-Diagramm theoretisch berechneten. Es weicht nun so grundlegend von dem tatsächlich aus dem Experiment ermittelten ab, daß die Mehrzahl der mit der Frage beschäftigten Röntgenforscher die Cyclolhypothese als widerlegt ansieht.[35]

---

[32] *D. M. Wrinch*, Proc. Roy. Soc. (London), Serie A **900**, 160 (1937); Nature **139**, 972 (1937); **143**, 763 (1939).

[33] *J. Langmuir* und *D. M. Wrinch*, Nature **143**, 49 (1939).

[34] *D. P. Riley* und *I. Fankuchen*, Nature **143**, 648 (1939).

[35] *J. D. Bernal*, Nature **143**, 74 (1939). — *J. D. Bernal*, *I. Fankuchen* und *D. P. Riley*, Nature **143**, 897 (1939).

Im Rahmen der über die Cyclolhypothese und ihre röntgenographische Verifizierung bzw. Widerlegung geführten Diskussion hat *W. L. Bragg*[36] auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die sich bei so komplizierten Strukturen mit Tausenden von Atomen in der Elementarzelle der Durchführung der Analyse entgegenstellen. Auch *Huggins*[37] und *Robertson*[38] sprechen sich gegen die Cyclolhypothese aus.

Patterson-Analysen sind von *Perutz*[39] auch an Pferde-Met-Hämoglobin und Oxy-Hämoglobin durchgeführt worden. Das Molekül der ersteren Substanz ist nach diesen Untersuchungen ein Blättchen von den ungefähren Abmessungen $36 \times 64 \times 48$ Å, das wahrscheinlich aus vier Schichten im gegenseitigen Abstand von 9 Å besteht. Dazwischen ist beim feuchten Kristall Flüssigkeit eingelagert.

In den letzten Jahren ist auch erstmalig der Beginn einer *Fourier*-Analyse an einem Eiweißstoff geglückt. *Boyes-Watson* und *Perutz*[40] publizierten für Hämoglobin die Projektion der Elektronendichte auf eine kristallographische Ebene. Die noch ziemlich grobe Berechnung läßt immerhin klar die hantelförmige Gestalt des Moleküls erkennen. Wenn auch diese Untersuchung von großer prinzipieller Bedeutung für die Eiweißstrukturforschung ist, so darf doch nicht übersehen werden, daß es sich zunächst nur um die Projektion der Elektronendichte auf eine einzige Ebene handelt und daß Hämoglobin aus verschiedenen Gründen einen besonders günstigen Fall für die Durchführung einer *Fourier*-Analyse darstellt. Es ist noch nicht abzusehen, ob es gelingen wird, *Fourier*-Analysen in ausgedehntem Maße bei globularen Eiweißstoffen in Anwendung zu bringen.

Es müßte, so scheint es, mit einer neuen Idee oder einem neuen Hilfsmittel eine Bresche in die großen Schwierigkeiten geschlagen werden.

Verschiedentlich wurde die Idee geäußert, daß durch die *„röntgenographische Markierung"* einzelner Aminosäuren, d. h. durch die Beschwerung bestimmter Aminosäuren mit stark streuenden Atomen hohen Gewichtes ein Fortschritt bei der Auflösung der Diagramme zu erzielen sein dürfte. Man würde auf solche Weise in die Lage versetzt, durch einen Vergleich mit dem unbeschwerten Präparat wenigstens die markierten Aminosäuren räumlich zu lokalisieren und darf hoffen, von solchen Fixpunkten ausgehend die Anordnung aufzuklären und schließlich zur Durchführung einer strengen *Fourier*-Analyse zu gelangen. Bisher ist es bei den globularen Eiweißstoffen nicht gelungen, solche Markierungen vorzunehmen. Es sei aber in diesem Zusammenhang erwähnt, daß es

[36] Nature **143**, 873 (1939).
[37] *M. L. Huggins*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 61 (1939).
[38] *J. M. Robertson*, Nature **143**, 75 (1939).
[39] *M. F. Perutz*, Nature **149**, 491 (1942); **150**, 324 (1942).
[40] *J. Boyes-Watson* und *M. F. Perutz*, Nature **151**, 714 (1943).

in einer von *H. Friedrich-Freksa, O. Kratky* und *A. Sekora*[41] durchgeführten Untersuchung geglückt ist, das Tyrosin im Seidenfibroin durch Jod zu markieren und dadurch seinen Einbau in regelmäßigen großen Abständen in der Alanyl-Glycylkette nachzuweisen.

Die Virusarten.

Eine besondere Stellung unter den Eiweißstoffen nehmen die Virusarten ein. Bekanntlich bezeichnet man damit eine Gruppe von submikroskopischen Erregern zahlreicher Infektionskrankheiten bei Mensch, Tier und Pflanze. Die Bearbeitung dieses Erscheinungsgebietes mit chemisch-präparativen Hilfsmitteln, namentlich seitens englischer und amerikanischer Forscher, hat zur Auffassung geführt, daß bestimmte, aus dem Saft des erkrankten Gewebes isolierte Eiweißstoffe als Träger der Infektion aufzufassen sind. Die Untersuchung der Lösungen dieser Substanzen mit der Ultrazentrifuge hat zunächst die wichtige Erkenntnis gebracht, daß man es mit Teilchen streng einheitlicher Größe zu tun hat.[42]

Vom kristallographischen Standpunkt können wir zwei Typen unterscheiden. Beim ersten treten richtige Kristalle auf. Als Beispiel nennen wir das *Buschy-Stunt*-Virus, der kubisch kristallisiert und eine Gitterkonstante von 394 Å (!) im nassen und 316 Å im trockenen Zustand[43] besitzt. Die Translationsgruppe ist innenzentriert, das Molekulargewicht beträgt 24,000.000 (naß) bezw. 12,800.000 (trocken).

Der zweite Typus, repräsentiert vor allem durch den gut untersuchten Erreger der Tabakmosaikkrankheit, das Tabakmosaikvirus, zeigt ein kristallographisch und kolloidchemisch durchaus neuartiges Verhalten, das kurz besprochen werden soll. Für das „*Molekulargewicht*" dieser Substanz wird ein Wert von 23,000.000 angegeben.[44] Sie bildet ein Gel, das reversibel Flüssigkeit aufnehmen und abgeben kann und kontinuierlich einerseits in ein Sol, anderseits in den trockenen flüssigkeitsfreien Zustand übergeht. In eingehenden röntgenographischen Untersuchungen durch *Bawden, Pirie, Bernal, Fankuchen*[43,45] konnte zunächst festgestellt werden, daß bei allen Quellungsgraden die gleichen „*äußeren*" Interferenzen auftreten. Die Invarianz gegenüber Quellung und Auflösung zeigt, daß das Diagramm auf Teilchen zurückzuführen ist, welche bei diesen Vorgängen unverändert bleiben. Nicht das Gel als ganzes kann für den Effekt verantwortlich gemacht werden, sondern die einzelnen,

[41] Naturwiss. **32**, 78 (1944).

[42] *J. Eriksson-Quensel* und *The Svedberg*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1863 (1936).

[43] *J. D. Bernal* und *I. Fankuchen*, J. gen. Physiol. **25**, 11, 147 (1941).

[44] *G. Schramm*, Chemie **56**, 197 (1943); Forsch.-Fortschr. **19**, 225 (1943).

[45] *F. C. Bawden, N. W. Pirie, J. D. Bernal, I. Fankuchen*, Nature **138**, 1051 (1936). — *J. D. Bernal* und *I. Fankuchen*, Nature **139**, 923 (1937).

auch in Lösung noch intakten Teilchen (*„Moleküle"*). *Bernal* und *Fankuchen* bezeichnen die Interferenzen demgemäß als *intramolekular*.

Sucht man mit der bei den faserförmigen Eiweißstoffen erwähnten Kleinwinkeltechnik die nächste Umgebung des Durchstoßpunktes ab, so findet man einige weitere Interferenzen, welche beim allmählichen Übergang vom trockenen Gel zur verdünnten Lösung immer näher an den Durchstoßpunkt heranwandern: *„innere Interferenzen"*. Die den Interferenzeffekt verursachenden, sehr großen Perioden wachsen also in dem Maße, wie die wirksame Substanz in immer größerer Verdünnung im Dispersionsmittel verteilt wird. Dies legt die Auffassung nahe, daß wir es hier mit Interferenzen zu tun haben, welche von der gegenseitigen Anordnung der Moleküle herrühren, also *intermolekularen* Ursprungs sind. Für die quantitative Deutung war der Befund sehr wichtig, daß das Gel leicht in orientierter Form erhalten werden kann (Doppelbrechung), in welchem Zustand die inneren Interferenzen am Äquator des Röntgenbildes auftreten. Die quantitative Auswertung zeigt, daß sie als Reflexe der Prismenebenen eines hexagonalen Gitters aufgefaßt werden können, dessen Nebenachsen beim trockenen Gel die Länge von 152 Å haben. *Bernal* und *Fankuchen* kommen so zur Vorstellung, daß im trockenen Gel langgestreckte, stäbchenförmige Teilchen eben des Molekulargewichtes von 23,000.000 parallel gelagert sind, und zwar so, daß der Querschnitt normal zur Längsachse der Teilchen eine hexagonale Anordnung darstellt, in welcher benachbarte Moleküle einen Achsenabstand von 152 Å — der Dicke der Moleküle — aufweisen (Abb. 12c). Die Länge der Moleküle ergibt sich aus Molekulargewicht, Dichte und Dicke zu etwa 1600 Å. Die Teilchen sind also etwa 10mal länger als dick. Im feuchten Gel werden nun die Abstände benachbarter Moleküle größer (der Reflex z. B. der Ebene $10\bar{1}0$ entspricht im trockenen Zustand einem Netzebenenabstand von 131,8 Å, um in 23%igen Gelen auf 300, im 13%igen auf 397 Å anzuwachsen), und zwar besteht zwischen Quellungsgrad und Abstand der Molekülachsen benachbarter Teilchen quantitativ jener Zusammenhang, wie er sich aus dem skizzierten Bild ergibt. Die Parallelität der stäbchenförmigen Moleküle und die äquidistante Einstellung bleibt bis zu großen Verdünnungen erhalten, und wir haben die interessante Erscheinung einer über hunderte Å sich erstreckenden Kraftwirkung vor uns.

Es tritt nun gleich die Frage auf, ob die Molekülenden in einer Ebene liegen, also die Moleküle zu einer Art von Kristallgitter mit dreidimensionaler Regelmäßigkeit angeordnet sind. Tatsächlich konnten keine inneren, d. h. intermolekularen Reflexe gefunden werden, die auf eine derartige schichtweise Anordnung hindeuten. Es kann daher nur eine Anordnung gemäß Abb. 12c bestehen, d. h. Regelmäßigkeit in der seitlichen Anordnung und Verschieblichkeit in der Längsrichtung der Teilchen.

Es liegt also eine neue Art von flüssigem Parakristall mit der interessanten Erscheinung einer vom Quellungsgrad gesetzmäßig abhängigen „*Gitterkonstanten*" vor. Da die Bausteine des Kristalls selbst in sich die Regelmäßigkeit eines Kristallgitters aufweisen, können wir von einem „*flüssigen Überkristall*" sprechen.

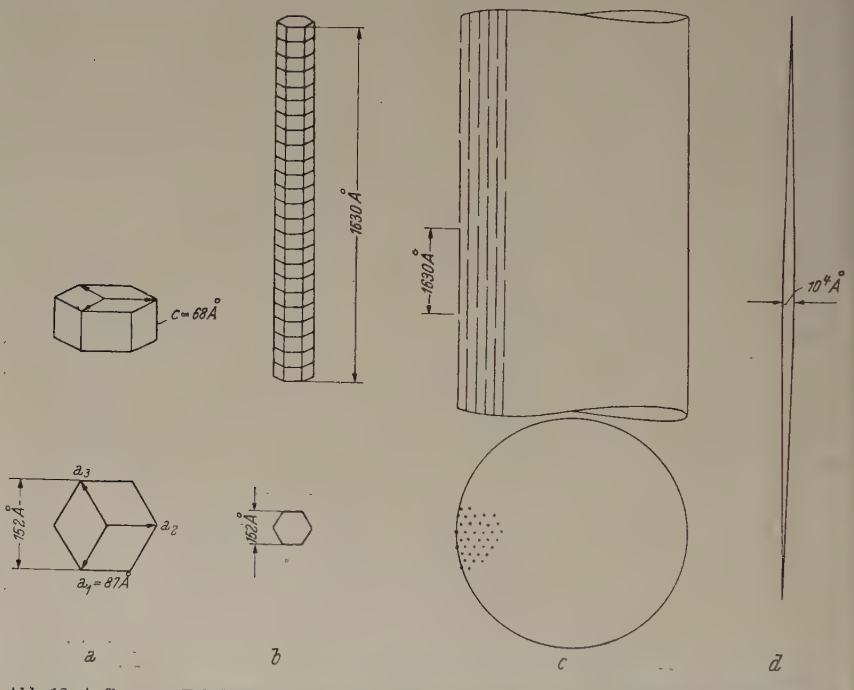


Abb. 12. Aufbau von Tabakmosaik-Virus nach *Bernal* und *Fankuchen*. *a* Dreiergruppe von Elementarkörpern; *b* Virus-„*Molekül*", aus 24 Dreiergruppen aufgebaut; *c* Anordnung der Virusteilchen in „*Kristall*"-Nadeln sowie im festen Gel; *d* nadelförmiger Virus-Parakristall.

Der gleiche Ordnungszustand liegt auch in den sehr langgestreckten nadelförmigen Virusteilchen vor, die beim Niederschlagen des Virus aus dem Sol mittels eines starken Zentrifugalfeldes erhalten werden können.[43] Charakteristischerweise haben diese Kristalle keine Endflächen, sondern laufen spitz aus (Abb. 12d). Offenbar ist eine dreidimensionale, regelmäßige Anordnung der Viruspartikel überhaupt nicht möglich.

Wir kehren nun zu den äußeren Interferenzen zurück, die uns Aufschlüsse über die innere Struktur der Einzelteilchen liefern sollen. Beim orientierten Gel stellt das äußere Spektrum ein sehr reiches Punktdiagramm dar, dessen Auswertung auf eine hexagonale Zelle mit einer Nebenachse $a = 87$ Å und der Hauptachse $c = 68$ Å führt. Um im trockenen Gel einen Achsenabstand benachbarter, d. h. einander berüh-

render Teilchen von 152 Å zu erhalten, braucht man im Querschnitt nur drei solche Zellen aneinanderzufügen, wie das Abb. 12a anschaulich macht. Zahlreiche solcher Dreiergruppen aus Elementarkörpern sind nun in der Längsrichtung des Teilchens übereinandergestellt (Abb. 12b). Die Diskussion der Interferenzintensitäten ergibt klar, daß im inneren Aufbau Schichten *normal* zur Längsrichtung ausgeprägt sind. Die Struktur ist also nicht faserig, sondern eher einer Geldrolle vergleichbar.

In diesem Zusammenhang ist ein Befund von *Schramm*[44] sehr bemerkenswert. Einstellung des p_H-Wertes höher als 9 bewirkt den Zerfall des Virusmoleküls in globulare Teilchen von etwa 70 Å Durchmesser und einem Molekulargewicht von 360.000. Das ist gerade Größe und Gewicht des kristallographischen Elementarkörpers, der somit auch eine chemische Einheit darstellt. Das ganze Teilchen ist nach *Schramm* aus 24 Schichten, also 3×24 solcher Teilchen aufgebaut. Bringt man den p_H-Wert wieder auf 5, so vereinigen sich die Spaltprodukte wieder zu einem Teilchen von der ursprünglichen Form und Größe, es ist aber die biologische Aktivität vollkommen verloren gegangen.

In den Virusteilchen haben wir neuartige Aggregate kennengelernt, die man mit gleichem Recht als Moleküle und als Kristalle bezeichnen kann. Moleküle, weil einheitliche Größe und Gestalt vorliegt und die Teilchen unverändert durch alle Zustände des Gels und Sols hindurch erhalten bleiben; Kristalle, weil eine Regelmäßigkeit des inneren Aufbaues besteht, die zu Kristallinterferenzen Anlaß gibt. Allerdings ist zum Unterschied von gewöhnlichen Kristallen vermöge der „*Molekülnatur*" kein unbegrenztes Wachstum möglich. Die bedeutsame Frage, ob diese Teilchen zufolge ihrer Fähigkeit, sich in lebenden Substraten zu vermehren, sogar als lebend bezeichnet werden dürften, fällt aus dem Bereich der hier besprochenen Fragen. Die Schwierigkeit, mit ja oder nein zu antworten, liegt wohl darin, daß es, wie die eingehende um diesen Gegenstand geführte Diskussion gezeigt hat, derzeit keine exakte Definition des Lebenden und daher auch keine scharfe Abgrenzung gegen die unbelebte Natur gibt.

III. Die Eiweißlösungen.

Bestrahlt man ein Objekt, welches kolloide Teilchen enthält, mit Röntgenstrahlen, so tritt eine diffuse Abbeugung unter sehr kleinen Winkeln, eine „*Kleinwinkelstreuung*" auf. Aus den quantitativen Untersuchungen, die etwa gleichzeitig von *Guinier*[46] und uns[47] begonnen wurden, ergab sich, daß man grundsätzlich in der Lage sein müsse, durch eine Vermessung des Beugungseffektes auf die Größe und in einem gewissen

[46] *A. Guinier*, Thèses, Serie A, Nr. 1854 (1939), Nr. d'Ordre 2721; C. R. **204**, 1115 (1937).

[47] *O. Kratky*, Naturwiss. **26**, 94 (1938); **30**, 542 (1942). — *O. Kratky, A. Sekora* und *R. Treer*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 587 (1942).

Umfang auch auf die Form der streuenden Teilchen zurückzuschließen. Hinsichtlich der Größenabhängigkeit gilt, daß die Streuung auf einen um so kleineren Bereich zusammenschrumpft, je größer die Teilchen sind. Ob die Form einen genügend starken Einfluß auf den Streueffekt hat, war zunächst nicht ganz klar. Wir haben nun ein Verfahren entwickelt,[48] welches gestattet, für jede Form in verhältnismäßig einfacher Weise die Streukurve mit ausreichender Genauigkeit vorauszuberechnen. Abb. 13 bringt als Beispiel den *Formeinfluß* bei langgestreckten Teilchen und läßt dessen ausreichende Größe erkennen.

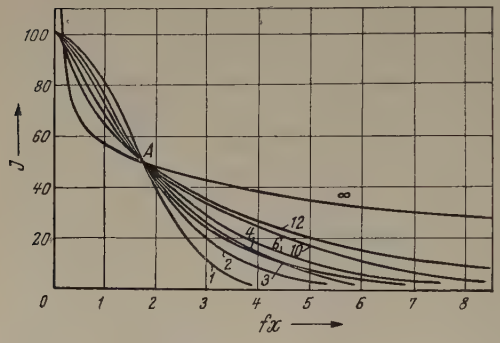


Abb. 13. Kleinwinkelstreuung für langgestreckte Teilchen. Achsenverhältnis in der Abbildung angegeben. Die Kurven sind durch Abszissentransformation mit einem Punkt zur Deckung gebracht, um die Formunterschiede beurteilen zu können.

Daß an Eiweißlösungen, die uns hier interessieren, tatsächlich eine Kleinwinkelstreuung auftritt, zeigt Abb. 14. Es seien nun einige Ergebnisse der quantitativen Prüfung und Anwendung der Theorie kurz erwähnt.

Abb. 15 stellt für Edestinlösung die experimentellen Ergebnisse den theoretisch unter Annahme des von *The Svedberg* bestimmten Molekulargewichtes von $M = 309.000$ und kugelförmiger Gestalt berechneten gegenüber. Die Übereinstimmung ist somit ausgezeichnet.

Abb. 14. Kleinwinkelstreuung einer Edestinlösung (*Kratky* und *Sekora*).

Über Messungen an Chymotrypsin ist schon früher berichtet worden.[48]

Ein interessantes Ergebnis hat die gemeinsam mit *H. Friedrich-Freksa* und *A. Sekora*[49] durchgeführte Untersuchung einer Lösung des Hämocyanins der Weinbergschnecke geliefert. Aus dem Röntgendiagramm wurde nach Umzeichnung auf Intensität die Kurve in Abb. 16 erhalten. Nach Subtraktion der Blindaufnahme, Kurve 2 (herrührend vom Lösungsmittel allein), erhält man die dem Eiweiß allein entsprechende Kurve 3, die ein deutliches Maximum zeigt. Die Theorie der Kleinwinkelstreuung[48]

[48] *O. Kratky* und *A. Sekora*, Naturwiss. **31**, 46 (1943). — *O. Kratky*, Mh. Chem. **76**, 325 (1947).

[49] *O. Kratky, A. Sekora* und *H. Friedrich-Freksa*, Mh. Chem. (im Druck).

ergibt nun, daß die Streukurve immer dann ein kleines Maximum liefert, wenn langgestreckte Teilchen vorliegen, die in ihrem Aufbau in der Längsrichtung eine Periodizität aufweisen, wobei die Lage des Maximums mit der Größe der Periode nach der *Bragg*schen Beziehung zusammenhängt. Man kann daher aus dem Experiment die Größe der Periode zurückrechnen und findet für Hämocyaninlösung einen Wert von 260 Å. Es scheint sich damit ein Widerspruch aufzuklären, der sich bei Untersuchung der Teilchenform des Hämocyanins ergeben hat. Einerseits kann man aus elektronenmikroskopischen Bildern entnehmen, daß dieser Eiweißstoff aus etwa kugelförmigen Teilchen mit etwa 270 Å Durchmesser besteht,[50] in Übereinstimmung mit dem mittels der Ultrazentrifuge[51] bestimmten Molekulargewicht von $8{,}91 \cdot 10^6$, das bei Annahme einer Kugelgestalt auf den gleichen Durchmesser führt. Anderseits waren *Björnstahl* und *Snelmann*[52] auf Grund von Strömungsdoppelbrechungsmessungen zur Auffassung einer langgestreckten Gestalt gekommen. Die aus unseren Versuchen sich zwanglos ergebende Hypothese, daß etwa kugelförmige Teilchen von etwa 260 Å Durchmesser nach Art der Perlen in einer Kette aneinandergefügt sind, erklärt alle Beobachtungen. Die an sich etwa kugelförmigen Teilchen können sich eben unter bestimmten Versuchsbedingungen

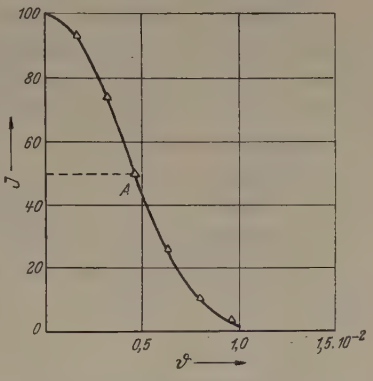


Abb. 15. Kleinwinkelstreuung von Edestinlösung; Vergleich von Experiment (eingezeichnete Punkte) und Theorie (Kurve) bei Zugrundelegung des *Svedberg*schen Molekulargewichtes von $M = 309.000$ und bei Annahme einer Kugelgestalt (*Kratky* und *Sekora*).

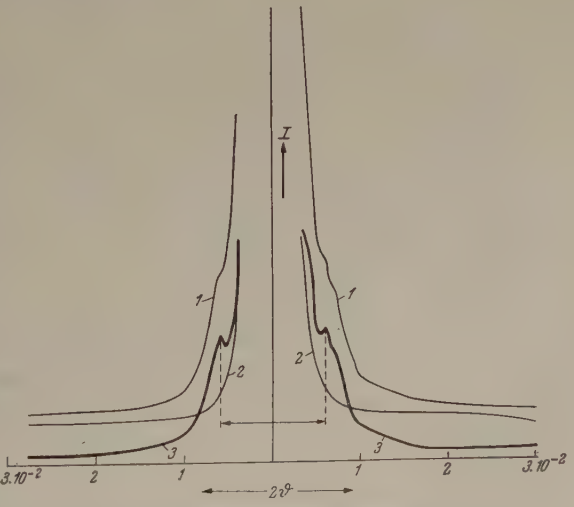


Abb. 16. Kleinwinkelstreuung von Hämocyaninlösung. Kurve 1 stammt von der Lösung, Kurve 2 vom Lösungsmittel, Kurve 3 gibt die Differenz und entspricht den gelösten Molekülen allein.

[50] Unveröffentlichte Messungen von *H. Friedrich-Freksa*.
[51] *Brohult*, Nova acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, 12, Nr. 4 (1940).
[52] Kolloid-Beih. **52**, 403 (1941).

unter Bildung von Fäden aneinanderfügen. Bei den von uns untersuchten ziemlich konzentrierten Lösungen wäre eine solche Assoziation nicht verwunderlich.

Weitere Messungen liegen an Tabakmosaik-Virussolen sowie an Insulinlösungen vor. Am ersteren Beispiel konnte die theoretische Kurve für 150 Å dicke und „∞" lange Teilchen bestätigt werden, am zweiten Beispiel ergab sich ein Zerfall des Moleküls mit steigender Temperatur in kleinere Teilchen. Diese Messungen bedürfen aber noch einer Überprüfung.

Wir sehen aus diesen wenigen Beispielen, daß die Methode der Kleinwinkelstreuung tatsächlich geeignet ist, Aussagen über die Form und Größe gelöster Teilchen zu machen. Das ist deshalb bemerkenswert, weil es sonst kaum eine Methode gibt, die im Bereich bis etwa 50 Å zu einigermaßen gesicherten Aussagen über die Form nichtkristalliner Teilchen führt. Die Ultrazentrifuge liefert im „*Unsymmetriefaktor*"[53] wohl einen Hinweis auf die Abweichung von der Kugelform, doch bleibt immer die Möglichkeit seiner Deutung durch Solvatation offen und es besteht auch keinerlei Aussicht, aus Messungen von Diffusions- und Sedimentationskonstanten etwas über die Art der Abweichung von der Kugelgestalt (gestreckt oder abgeplattet) zu erfahren. Demgegenüber kann das Elektronenmikroskop wohl unmittelbare Aussagen über die Form machen, aber kaum für Teilchen unter 50 Å und mit annehmbarer Genauigkeit erst bei sehr viel größeren Dimensionen. Dann ist die Methode aus vielerlei Gründen in ihrer Anwendbarkeit sehr eingeschränkt. Das Verdampfen der Eiweißlösungen und die Bestrahlung der abgeschiedenen Teilchen mit Elektronen sind sehr energische Eingriffe, welche das Objekt wesentlich verändern (denaturieren) können. Demgegenüber ermöglicht die Anwendung der Kleinwinkelmethode die Untersuchung des Objektes in *dem* Zustand, in dem es interessiert, und es ist eine Veränderung des Objektes durch den Untersuchungsvorgang im allgemeinen nicht zu befürchten.

Freilich steht die Methode der Kleinwinkelstreuung noch sehr am Anfang ihrer Entwicklung. Überhaupt haben wir im ganzen gesehen, daß die Eiweißröntgenographie wohl viele hoffnungsvolle Ansätze in sich birgt, manches erfreuliche Ergebnis gezeitigt hat, aber weitaus das meiste der Zukunft vorbehalten bleibt.

[53] Vgl. z. B. *A. Polson*, Kolloid-Z. 88, 51 (1939).

Zur Kenntnis der Seeigel-Farbstoffe.

I. Über eine neue Synthese des 2-Äthyl-3,5,8-trioxy-naphthochinons-(1,4).

Von

O. Brunner und E. Singule.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 2. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Seit durch die gemeinsamen Untersuchungen von *M. Hartmann, O. Schartau, R. Kuhn* und *K. Wallenfels*[1] die physiologische Bedeutung des Echinochroms A für die Befruchtungsvorgänge am Seeigelei näher erkannt wurde, haben die verschiedenen Farbstoffe der einzelnen Seeigelarten für den Biochemiker wesentlich an Interesse gewonnen. Trotzdem ist es bisher nur in wenigen Fällen gelungen, einen vollständigen Einblick in die Konstitution dieser Farbstoffe zu erhalten; so konnte zwar für das aus den *Eiern* von *Arbacia pustulosa* isolierte *Echinochrom A* die Konstitution eines *2-Äthyl-3,5,6,7,8-pentaoxy-naphthochinons-(1,4)*[2] und für das aus den *Stacheln* des gleichen Seeigels gewonnene *Spinon A* und *Spinochrom A* die eines *2-Acetyl-3,5,6,7,8-pentaoxy-naphthochinons-(1,4)* bzw. des zugehörigen *Carbinols*[3] sichergestellt werden, die Mehrzahl der von einer Reihe von Forschern aus verschiedenen Seeigelarten isolierten Farbstoffe harrt jedoch noch der näheren Aufklärung. Daß es sich hierbei — zumindest zum Teile — um den drei genannten Farbstoffen sehr nahestehende Verbindungen handeln dürfte, die sich von den ersteren nur durch einen Mindergehalt an Hydroxylgruppen oder durch eine verschiedene Konfiguration der Seitenkette unterscheiden,

[1] Naturwiss. **27**, 433 (1939); **28**, 144 (1940). — *M. Hartmann* und *O. Schartau*, Biol. Zbl. **59**, 571 (1939). — *M. Hartmann, O. Schartau* und *K. Wallenfels*, Biol. Zbl. **60**, 398 (1940). — *M. Hartmann*, Naturwiss. **28**, 807 (1940).

[2] *R. Kuhn* und *K. Wallenfels*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1407 (1939); **73**, 458 (1940).

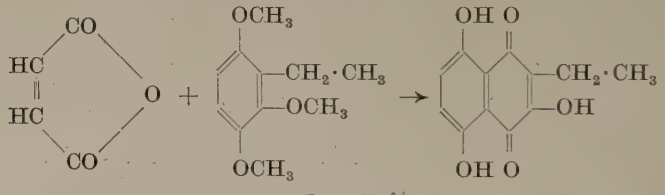
[3] *R. Kuhn* und *K. Wallenfels*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1594 (1941).

wird durch den Befund von *L. Musajo* und *M. Minchilli*[4] nahegelegt, die einen aus den Stacheln von *Paracentrotus lividus* isolierten Farbstoff als *2-Acetyl-tetraoxy-naphthochinon-(1,4)* ansprechen konnten.

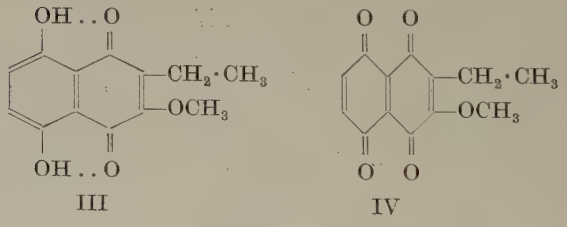
Die nachstehende Arbeit soll nun zur Klärung dieser Fragen dadurch beitragen, daß sie einen Weg zur Synthese von Farbstoffen vom Typus des Echinochroms aufzeigt, der in weiterer Folge dann den Aufbau solcher Verbindungen auch mit asymmetrischer Verteilung der Hydroxylgruppen ermöglicht.

Für den synthetischen Aufbau von Farbstoffen vom Echinochromtypus sind in der Literatur bisher zwei prinzipielle Wege beschrieben:

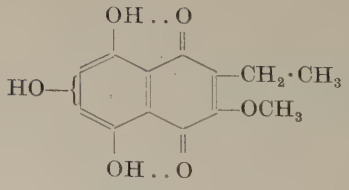
K. Wallenfels[5] kondensierte das aus 2,3,6-Trimethoxyacetophenon durch Reduktion nach *Clemmensen* erhaltene 2,3,6-Trimethoxy-äthylbenzol (I) in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze mit Maleinsäureanhydrid und erhielt so das 2-Äthyl-3,5,8-trioxy-naphthochinon-(1,4) (II) neben geringen Mengen von 2-Äthyl-3-methoxy-5,8-dioxy-naphthochinon-(1,4) (III).



I II



III IV



V

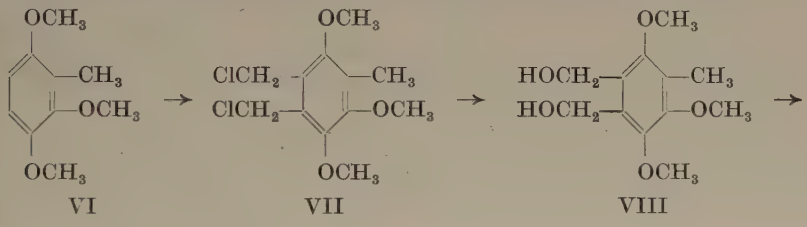
Die letztere Verbindung konnte nun mittels Bleitetraacetat zum Dichinon (IV) oxydiert werden, welches bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure und anschließender saurer Verseifung ein 2-Äthyl-3-methoxy-5,8,*x*-trioxy-naphthochinon-(1,4) (V) ergab, bei welchem

[4] Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna **3**, 113 (1942); Chem. Zbl. **1943 I**, 1275.
[5] *K. Wallenfels* und *A. Gauhe*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 325 (1943).

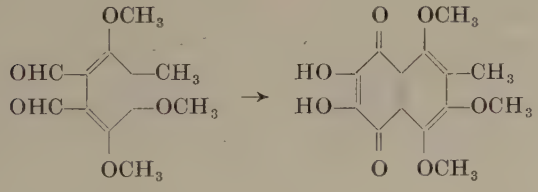
aber nicht entschieden werden konnte, ob die neu hinzugekommene Hydroxylgruppe in 6- oder 7-Stellung eingetreten war.

In analoger Weise führte die Anwendung von Dibenzoylmaleinsäureanhydrid an Stelle von Maleinsäureanhydrid zur Synthese des Echinochroms A, das in etwa 1%iger Ausbeute erhalten wurde.

Ein zweiter Weg, der die Synthese von Farbstoffen vom Echinochromtypus gestattet, wurde von *F. Weygand*[6] eingeschlagen: er geht analog vom 2,3,6-Trimethoxy-toluol (VI) aus und wandelt dieses durch Chlormethylierung (VII) und anschließenden Austausch der Chloratome gegen Hydroxyl in das 2,5,6-Trimethoxy-3,4-di(oxymethyl)-toluol (VIII) um. Die Oxydation mittels Chromsäure führt zum entsprechenden o-Phthalaldehyd (IX), der bei Anwesenheit von Cyan-Ionen und Gegenwart von Luftsauerstoff in schwach alkalischem Milieu mit Glyoxal kondensiert werden kann und so den Trimethyläther des niederen Homologen des Echinochroms ergibt.



VI VII VIII



IX X

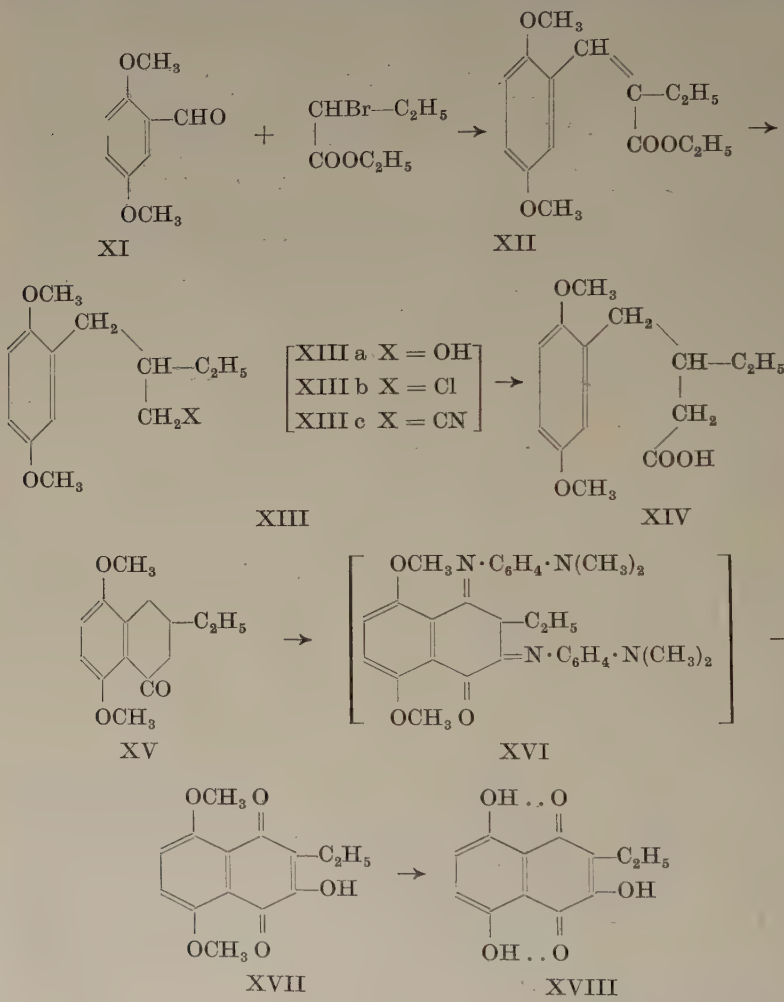
Beiden Darstellungsmethoden ist gemeinsam, daß sie vom fertig vorgebildeten Ring, der die Seitenkette enthält, ausgehen und an diesen den zweiten Ring anknüpfen. Dadurch ergibt sich aber der Nachteil, daß bei asymmetrischer Substitution des zweiten Ringes zwei Isomere entstehen können, die Synthesen somit in diesen Fällen keinen eindeutigen Verlauf nehmen und, wie auch das oben angeführte Beispiel des 2-Äthyl-3-methoxy-5,8,*x*-trioxy-naphthochinons erkennen läßt, nicht zu streng definierten Verbindungen führen.

Aus diesem Grunde wurde von uns ein prinzipiell anders geartetes Verfahren zur Darstellung derartiger Polyoxy-naphthochinone ausgearbeitet, das von dem nicht alkylierten Ring seinen Ausgang nimmt und an diesen den alkylierten Ring anbaut. Als Modellsubstanz wurde hierbei zunächst das *2-Äthyl-3,5,8-trioxy-naphthochinon-(1,4)* gewählt.

Ausgehend vom *2,5-Dimethoxybenzaldehyd* (XI) wurde durch Kon-

[6] Wiener Chem.-Ztg. **46**, 116 (1943).

densation mit α-Brombuttersäureester nach *Reformatzky* der *2,5-Dimethoxy-α-äthyl-zimtsäureäthylester* (XII) gewonnen und dieser durch Re-



duktion nach *Bouveault-Blanc* in das *2-[2,5-Dimethoxy-benzyl]-butanol* (XIIIa) übergeführt. Durch Austausch der alkoholischen Hydroxylgruppe gegen Halogen (XIIIb) und weiterhin gegen Cyan (XIIIc) konnte die *3-[2,5-Dimethoxy-benzyl]-valeriansäure* (XIV) dargestellt werden, die bei der Behandlung mit 85%iger Schwefelsäure zum *3-Äthyl-5,8-dimethoxy-tetralon-(1)* (XV) kondensiert werden konnte. Die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin in alkalischem Medium führte schließlich über das Zwischenprodukt (XVI) zum *2-Äthyl-3-oxy-5,8-dimethoxy-naphtho-*

chinon-(1,4) (XVII), welches mittels Aluminiumchlorid zum *2-Äthyl-3,5,8-trioxy-naphthochinon-(1,4)* (XVIII) entmethyliert werden konnte.

Die so dargestellte Verbindung wurde chromatographisch gereinigt, im Hochvakuum (0,001 Torr, 80°) sublimiert und aus Ligroin umkristallisiert; sie bildete schöne hellrote Nadeln, welche nach neuerlicher Hochvakuumsublimation bei 187° schmolzen.

Der aufgezeigte Weg zur Synthese von Verbindungen vom Echinochromtypus bietet im Gegensatze zu den bisher beschriebenen Verfahren nunmehr bei entsprechender Variation des Ausgangsmateriales die Grundlage für den synthetischen Aufbau verschiedener Farbstoffe mit asymmetrischer Verteilung der Substituenten im nichtalkylierten Ring des Naphthochinonskelettes. Über die Durchführung solcher Synthesen soll in Kürze berichtet werden.

Experimenteller Teil.

2,5-Dimethoxy-α-äthyl-zimtsäureäthylester (XII).

Der als Ausgangsmaterial benötigte 2,5-Dimethoxy-benzaldehyd wurde nach *R. Adams* und *E. Montgomery*[7] dargestellt und in einer Ausbeute von 80% der Theorie gewonnen.

40 g frisch abgedrehte Zinkspäne wurden mit absolutem Benzol überschichtet und ein Teil einer Lösung von 60 g 2,5-Dimethoxy-benzaldehyd und 80 g α-Brombuttersäureäthylester in 150 g Benzol zufließen gelassen. Dann wurde durch Zugabe einer geringen Menge Jod die Reaktion eingeleitet und unter gleichzeitigem Erwärmen der Rest der Lösung allmählich zugefügt. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, die Benzolschicht über Natriumsulfat getrocknet und der nach der Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Hierbei gingen 80 g Ester zwischen 170 bis 195° (10 mm) über. Da aus dem unscharfen Siedepunkt die Anwesenheit von Oxyester hervorging, wurde die gesamte Menge in Benzol gelöst und mit 50 g Phosphortribromid 24 Stunden stehen gelassen. Sodann wurde auf Eis gegossen, mit Sodalösung gewaschen, das Benzol abdestilliert und der Rückstand mit 50 g Dimethylanilin eine halbe Stunde auf 180° erhitzt. Nach Aufnehmen in Äther, Waschen mit Salzsäure und Sodalösung wurde der ungesättigte Ester destilliert, wobei er unter 10 mm Druck zwischen 179 bis 183° als farbloses Öl überging. Ausbeute: 39 g, d. i. 41% der Theorie.

In weiteren Versuchen wurde die Überführung des Oxyesters in den ungesättigten Ester durch Erhitzen mit wenig Jod auf 150° vorgenommen. Das gereinigte Produkt ging unter 15 mm Druck zwischen 197 und 203°

[7] J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1518 (1924).

über; die Ausbeute betrug im Gegensatze zum vorher geschilderten Verfahren 88% der Theorie.

Der auf diese Weise gewonnene Ester kristallisierte nach längerem Stehen und bildete bei 58° schmelzende Nadeln.

$C_{15}H_{20}O_4$. Ber. C 68,2, H 7,6, OCH_3 35,2.
Gef. C 68,3, 68,2, H 7,7, 7,6, OCH_3 34,8.

2-[2,5-Dimethoxy-benzyl]-butanol (XIIIa).

20 g des vorher beschriebenen Esters wurden mit absolutem Alkohol verdünnt und zu 70 g kleingeschnittenem Natrium zufließen gelassen. Sodann wurde unter gleichzeitigem Erhitzen im Ölbad so viel absoluter Alkohol zutropfen gelassen, bis alles Natrium in Lösung gegangen war. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert, wobei es unter 10 mm Druck bei 169 bis 171° als wasserhelles Öl überging. Die Ausbeute betrug 33% der Theorie.

Ein Zusatz von Phenol während des Reduktionsvorganges bewirkte keine Verbesserung der Ausbeuten.

$C_{13}H_{20}O_3$. Ber. C 69,7, H 8,9, OCH_3 27,7,
Gef. C 69,9, H 8,3, OCH_3 28,1.

2-[2,5-Dimethoxy-benzyl]-butylchlorid (XIIIb).

Da die Versuche zur Überführung des Alkohols in das Bromid mittels Bromwasserstoff-Eisessig keine befriedigenden Resultate ergaben, wurde das entsprechende Chlorid dargestellt.

Zu einer Lösung von 28 g des oben beschriebenen Alkohols in 34 g Chloroform und 22 g Dimethylanilin wurden im Verlaufe einer halben Stunde 20 g Thionylchlorid zutropfen gelassen, sodann durch 4 Stunden zuerst auf 80° und dann allmählich auf 115° erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde in Äther aufgenommen, das Dimethylanilin durch Ausschütteln mit Salzsäure entfernt und das getrocknete Rohprodukt im Vakuum destilliert. Sp. $_{12\ mm}$: 165 bis 167°; Ausbeute: 20 g, d. i. 66% der Theorie.

$C_{13}H_{19}O_2Cl$. Ber. Cl 14,7. Gef. Cl 14,7.

3-[2,5-Dimethoxy-benzyl]-valeriansäure (XIV).

20 g Chlorid wurden 12 Stunden mit einer Lösung von 36 g trockenem Natriumjodid in 150 ccm absolutem Alkohol unter Rückflußkühlung gekocht. Nach Entfernung des Alkoholes wurde das Jodid in Äther aufgenommen, getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels unmittelbar mit einer Lösung von 16 g Kaliumcyanid in 170 ccm Alkohol und 28 ccm Wasser unter Rückflußkühlung gekocht. Sodann wurde der

Alkohol möglichst weitgehend abdestilliert. Das getrocknete Rohnitril wurde ohne weitere Reinigung durch 90stündiges Kochen am Wasserbad mit 20 ccm einer 25%igen methylalkoholischen Kalilauge unter Zugabe von 8 ccm Wasser verseift. Nach üblicher Aufarbeitung destillierte die Säure bei 0,6 mm Druck bei 190 bis 192° über; die Ausbeute betrug 12 g Säure.

$C_{14}H_{20}O_4$ Ber. C 66,7, H 7,9. Gef. C 66,6, H 8,0.

3-Äthyl-5,8-dimethoxy-tetralon-(1) (XV).

1,7 g Säure wurden mit 10 g 85%iger Schwefelsäure eine halbe Stunde auf 100° erhitzt. Dann wurde auf Eis gegossen, das Tetralon mit Äther aufgenommen, die Lösung mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers kristallisierte der Rückstand; er wurde im Hochvakuum sublimiert, wobei er bei 175° überging. Das reine Tetralon schmolz bei 66° (korr.). Ausbeute: 1,3 g, d. i. 82% der Theorie.

$C_{14}H_{18}O_3$ Ber. C 71,8, H 7,7. Gef. C 71,8, H 7,8.

2-Äthyl-3-oxy-5,8-dimethoxy-naphthochinon-(1,4) (XVII).

1 g des vorstehenden Tetralons und 1,3 g Nitrosodimethylanilin wurden in Anlehnung an die Vorschrift von *Buu Hoi* und *P. Cagniant*[8] in 40 ccm Alkohol gelöst, auf 10° abgekühlt und sodann 1 ccm einer 10%igen wässerigen Natronlauge zugegeben. Die Farbe der Lösung schlug hierbei von Dunkelgrün in Braungrün über. Nach 24stündigem Stehen wurden 15 ccm 20%iger Schwefelsäure zugefügt und die tiefrote Mischung 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Dann wurden 20 ccm Alkohol abdestilliert, hierauf mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgezogen. Die Ätherlösung wurde mehrmals mit kleinen Portionen 5%iger Natronlauge ausgeschüttelt und die braune alkalische Lösung des Oxynaphthochinons mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Nach neuerlichem Ausäthern, Trocknen, Überführen in Benzol wurde auf Calciumcarbonat chromatographiert. Die neben je einer geringeren schwarzen, schmutzigweißen und gelben Schicht dabei erhaltene breite braune Zone wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Benzol ausgeschüttelt und der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibende Rückstand aus Äther umkristallisiert. Die schönen orangeroten Kristalle wurden schließlich durch Sublimation im Hochvakuum (100°) rein erhalten und schmolzen bei 156° (korr.).

$C_{14}H_{14}O_5$ Ber. C 64,1, H 5,4. Gef. C 64,2, H 5,5.

---

[8] C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. **214**, 87 (1942).

2-Äthyl-3,5,8-trioxy-naphthochinon-(1,4) (XVIII).

15 g grobes, vollständig trockenes Aluminiumchlorid wurden mit 3 g Natriumchlorid in einer vorgewärmten Reibschale rasch pulverisiert und unter Rühren in einem auf 160° erhitzten Ölbad geschmolzen. Dann wurde die Schmelze auf 90° abkühlen gelassen, rasch in ein Kölbchen, in dem sich 0,05 g 2-Äthyl-3-oxy-5,8-dimethoxy-naphthochinon-(1,4) befanden, umgegossen und durch schnelles Rühren innig vermischt. Dabei schlug die Farbe von Orangerot sofort in Tiefviolett um. Die Mischung wurde auf 180° erhitzt und 4 Minuten auf dieser Temperatur belassen. Unter weiterem Rühren wurde sodann abkühlen gelassen, die erstarrte Masse mit Eis und Salzsäure zersetzt und in Äther aufgenommen. Nach Überführung in Benzol wurde auf Calciumcarbonat chromatographiert. Die breite dunkelviolette Zone wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, in Benzol aufgenommen und der beim Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum hinterbliebene Kristallbrei im Hochvakuum sublimiert, aus Ligroin umgelöst und neuerlich der Hochvakuumsublimation unterworfen.

Die so gewonnene Substanz bildete hellrote Kristalle, welche bei 187° schmolzen (Mikroschmelzpunktapparat).

6-Chlor-hexanol-(1), Chlor- und Oxy-äther aus Hexandiol-(1,6).

Von

A. Müller und **W. Vanc.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingegangen am 2. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Vor einiger Zeit wurde gezeigt,[1] daß bei der Einwirkung von *Bromwasserstoff* auf diprimäre *Glykole* der *Butan-*, *Hexan-*, *Heptan-* und *Nonan-*Reihe neben $\omega \cdot \omega'$*-Dibrom-alkanen*, $Br(CH_2)_nBr$, *Dibrom-dialkyläther*, $Br(CH_2)_nO(CH_2)_nBr$, gebildet werden und aus Glykolen, deren Hydroxylgruppen in einer für den Ringschluß günstigen Entfernung gelagert sind, außerdem noch *Oxidoalkane* (cyclische Oxyde), $(CH_2)_n > O$, entstehen. Im Falle des Butandiol-(1,4) wird die Oxydbildung zur Hauptreaktion. Der Bromwasserstoff wirkt demnach unter *Ersatz von Hydroxyl durch Brom*, aber auch *wasserabspaltend.*

Es schien nun von Interesse, auch das Verhalten von *Chlorwasserstoff* zu Glykolen näher zu untersuchen.

Polyäther des *Äthylenglykols* und entsprechende Halogenverbindungen sind seit langem bekannt. *C. A. Rojahn*[2] erhielt aus Trimethylenglykol und Chlorwasserstoff nach Abdestillieren der leichter flüchtigen Anteile einen Rückstand, aus welchem der *Di-trimethylenglykol-äther*, $HO(CH_2)_3$-O-$(CH_2)_3OH$, über das Diacetat, sowie der *Tri-trimethylenglykol-äther*, $HO(CH_2)_3O(CH_2)_3O(CH_2)_3OH$, als Diacetat isoliert werden konnten. Der *4,4'-Dioxy-dibutyläther*, $HO(CH_2)_4O(CH_2)_4OH$, wurde von *K. Ziegler* und *H. Holl*[3] aus Diäthylenglykol aufgebaut.

Als das am leichtesten zugängliche Glykol von mittlerem Molgewicht wurde *Hexandiol-(1,6)* (Hexamethylenglykol) gewählt. Über die Mengen der Hauptprodukte der Reaktion mit Chlorwasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur gibt folgende Tabelle Aufschluß.

---

[1] *A. Müller* und *W. Vanc*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 669, [a]670, [b]673, [c]674 (1944).

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 3120 (1921).

[3] Liebigs Ann. **528**, 150 (1937).

Tabelle.

Versuch Nr.	Hexandiol in g	Ölbadtemperatur in °	Chlorierungsdauer in Stunden	Ausbeute Dichlorhexan in % d. Th.	Ausbeute Chlorhexanol in % d. Th.	Zurückgewonn. Hexandiol in %	%-Summe	Chlorhexanol: Dichlorhexan
1	118	60 bis 70	6	1,5	16,5	72,6	91	11,0
2	118	90 „ 95	6	7,3	39,3	43,7	90	5,4
3	118	90 „ 96	5	12,1	43,6	37,2	93	3,6
4	139	84 „ 112	4	14,5	44,2	33,1	92	3,1
5	118	120 „ 124	4	31,8	41,0	—	—	1,3
6	827	92 „ 96	13	34,7	44,9	11,0	91	1,3

Die Ölbadtemperaturen unterschieden sich mehr oder weniger von den Temperaturen des Reaktionsgemisches (vgl. weiter unten). Die Ausbeute an Dichlorhexan in Versuch 1 (1,5%) ist nur geschätzt. Der Zusatz von 0,14 g (etwa 10^{-3} Mol) wasserfreiem *Zinkchlorid* auf 118 g (1 Mol) Hexandiol bei Versuch 2 ist anscheinend ohne Einfluß.

Die Ausbeute an *1,6-Dichlorhexan* nimmt mit steigender Temperatur zu, das Verhältnis von *6-Chlorhexanol-(1)* (Hexamethylen-chlorhydrin) zu Dichlorhexan ab. *Oxidohexan* wurde bei *keinem* Versuch gebildet. Dichlorhexan und Chlorhexanol fielen in beträchtlichen Mengen an und wurden durch sorgfältige Fraktionierung gereinigt. Ihre Dichten und Brechungsexponenten wurden erstmalig[4] bestimmt.

Das *Hexamethylen-chlorhydrin* kann neben *Dichlorhexan* durch Sättigen von Hexamethylenglykol mit Chlorwasserstoff auf siedendem Wasserbad und Fraktionierung gut *dargestellt* werden. Es wurde zum ersten Male von *G. M. Bennett* und *J. G. Turner*[5] bereitet durch Erhitzen von Hexamethylenglykol mit konz. Salzsäure unter Herauslösung des gebildeten Chlorhydrins aus dem Reaktionsgemisch mit Petroleumbenzin.

Aus den höher siedenden Anteilen bzw. Rückständen konnten durch Fraktionierung im Hochvakuum folgende noch nicht bekannte[4] Körper erhalten werden: *6,6'-Dichlor-dihexyläther*, $Cl(CH_2)_6O(CH_2)_6Cl$, *6-Chlor-6'-oxy-dihexyläther*, $Cl(CH_2)_6O(CH_2)_6OH$, *6,6'-Dioxy-dihexyläther*, $HO(CH_2)_6O(CH_2)_6OH$ und *Hexamethylenglykol-bis-(6-oxyhexyl)-äther*, $HO(CH_2)_6O(CH_2)_6O(CH_2)_6OH$. Die Ausbeute an Dichlor-dihexyläther ist wesentlich geringer als die Ausbeute an Dibrom-dihexyläther bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Hexamethylenglykol.[1a]

Zur *Charakterisierung* bzw. zum *Konstitutionsbeweis* der genannten Verbindungen wurde folgendes ausgeführt: Das Hexamethylen-chlorhydrin wurde in sein noch nicht beschriebenes[4] *Phenylurethan*, der 6,6'Dichlor-dihexyläther in den bereits bekannten[1b] *6,6'-Diphenoxy-dihexyläther* über-

[4] Soweit wir die Literatur einsehen konnten.

[5] J. chem. Soc. London **1938**, 814.

geführt (Misch-Schmelzpunkt). Der 6-Chlor-6'-oxy-dihexyläther, dessen Molrefraktion mit dem berechneten Wert befriedigend übereinstimmte, wurde mit β-Naphtholnatrium zum *6-Oxy-6'-(β-naphthoxy)-dihexyläther* umgesetzt. Der Hexamethylenglykol-bis-(6-oxyhexyl)-äther wurde der *Spaltung mit Bromwasserstoff* unterworfen und über das entstandene Dibromhexan das bekannte *1,6-Diphenoxyhexan* in einer Ausbeute von etwa 88% d. Th. dargestellt, welches sich als identisch mit einem Vergleichspräparat erwies.

Das Hexandiol-(1,6) wurde von der *I. G. Farbenindustrie*, Akt.-Ges., Ludwigshafen (Dr. *H. Hopff*) in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Experimenteller Teil.

In das erwärmte Hexandiol-(1,6) (Kp_9 132,2 bis 132,6°) in einem mit absteigendem Kühler (bei Versuch 6 Rückflußkühler) versehenen dreihalsigen Schliffkolben wurde mit konz. H_2SO_4 getrockneter Chlorwasserstoff unter lebhaftem Rühren bis zur Sättigung eingeleitet. Die Temperaturen des Reaktionsgemisches waren bei anfänglich rascher Absorption von HCl etwas höher, später bei langsamer Absorption nahe der Sättigung etwas tiefer als die in der Tabelle angegebenen Ölbadtemperaturen (Ölbadfüllung einige Zentimeter höher als Kolbenfüllung). Dies ergab sich aus Versuch 4, bei welchem zur ständigen Aufrechterhaltung einer gemessenen Temperatur des Reaktionsgemisches von 95 bis 100° zu Beginn eine Ölbadtemperatur von 84 bis 92° genügte, später aber eine Temperaturerhöhung bis etwa 112° erforderlich war. Die Temperatur des Kolbeninhalts von Versuch 6, der in größerem Maßstab ausgeführt wurde, muß wegen verlangsamten Abflusses der Reaktionswärme einen verhältnismäßig höheren Betrag erreicht haben. Das schwach bräunliche Reaktionsprodukt wurde im Vakuum der Wasserstrahlpumpe fraktioniert. Nur bei Versuch 5 wurde es erst mit Petroleumbenzin und Wasser aufgenommen und mit verd. Sodalösung gewaschen; dadurch ging das nicht umgesetzte Hexamethylenglykol in die wäßrige Schicht. Alle Fraktionierungen wurden mit *Widmer*spiralen ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind korrigiert, die Kochpunkte nicht korrigiert.

Oxidohexan (am Geruch leicht erkennbar) konnte in den Vorlagen *nicht* festgestellt werden.

1,6-Dichlorhexan.

Das gegen Lackmus schwach sauer reagierende Dichlorhexan (vereinigt etwa 440 g) wurde mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und wiederholt fraktioniert. Eine völlig konstant siedende Fraktion, Kp_{11} 81,2°, ergab:

d_4^{20} 1,0677, n_D^{20} 1,4572. Ber. M_D 39,64. Gef. M_D 39,57.

6-Chlorhexanol-(1).

Die vereinigten Fraktionen, etwa 700 g, wurden mit verdünnter Sodalösung unter Zusatz von etwas Äther gewaschen, mit geglühtem K_2CO_3 getrocknet und mehrmals fraktioniert. Kp_{11} 102,7 bis 102,8°.

$C_6H_{13}OCl$ (136,62) Ber. Cl 25,95. Gef. Cl 25,73 (nach *Hunsdiecker*[6]).

d_4^{20} 1,0241, n_D^{20} 1,4557. Ber. M_D 36,30. Gef. M_D 36,24.

Das Hexamethylen-chlorhydrin ist sehr wenig wasserlöslich und vermag etwas Wasser aufzunehmen. An der Luft zieht es rasch Feuchtigkeit an.

Carbanilsäure-(6-chlorhexyl-)ester (Phenylurethan des Hexamethylen-chlorhydrins). Farblose Kristalle (aus Ligroin) vom Schmp. 75°.

$C_{13}H_{18}O_2NCl$ (255,75) Ber. C 61,05, H 7,10. Gef. C 61,20, H 6,79.

6,6'-Dichlor-dihexyläther.

Die höher siedenden Anteile (zusammen etwa 85 g) wurden einer gemeinsamen mehrmaligen Fraktionierung unterworfen. Die Ausbeute an rohem Dichlor-dihexyläther (Kp_1 117 bis 130°) von 16,4 g entspricht mit Rücksicht auf das insgesamt angewandte Hexamethylenglykol (1440 g) etwa 1,1% d. Th. Die Hauptfraktion davon, Kp_1 123,5 bis 125° (9,6 g), war *noch nicht rein*, wie aus der Analyse und der Molrefraktion hervorgeht:

$C_{12}H_{24}OCl_2$ (255,23) Ber. C 56,47, H 9,48, Cl 27,78.
Gef. C 58,38, H 9,75, Cl 23,99, 24,09, 24,13
(nach *Hunsdiecker*[6] im Einschlußrohr mit Pyridin bei 160°, $4^1/_2$ Std.).

d_4^{20} 1,0060, n_D^{20} 1,4616. Ber. M_D 68,99. Gef. M_D 69,70. Diff. + 0,71.

Es ist bemerkenswert, daß auch beim 6,6'-Dibrom-dihexyläther[1b] eine etwas zu hohe Molrefraktion (+ 0,32) und ein etwas zu hoher Kohlenstoffgehalt und in gleicher Weise beim 7,7'-Dibrom-dihepthyläther[1c] eine etwas zu hohe Molrefraktion (+ 0,33) gefunden wurde. Daraus darf auf die gleiche Natur der Verunreinigungen (ω-Hlg-ω'-oxy-dialkyläther) in allen drei Fällen geschlossen werden.

Daß das Präparat jedoch größtenteils aus dem 6,6'-Dichlor-dihexyläther bestand, wurde durch Überführung in den bereits bekannten *6,6'-Diphenoxy-dihexyläther*[1b] (durch achtstündiges Kochen mit der sechsfachen ber. Menge Na-Phenolat in alkoholischer Lösung) bewiesen. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol zeigte dieser den richtigen Schmp. 43° (Ausbeute an reinem Produkt etwa 65% d. Th.). Eine Mischprobe mit einem Vergleichspräparat zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung.

6-Chlor-6'-oxy-dihexyläther.

Nach Abtrennung des Dichlor-dihexyläthers konnten aus den höher siedenden Anteilen durch fortgesetzte Fraktionierung etwa 16 g roher Chlor-oxy-dihexyläther, Kp_1 138 bis 143°, herausgearbeitet werden, entsprechend einer Ausbeute von etwa 1,1% d. Th. Die wiederholte Fraktionierung ergab eine Hauptfraktion vom Kp_1 140,5 bis 142,0°.

$C_{12}H_{25}O_2Cl$ (236,78) Ber. C 60,87, H 10,64. Gef. C 60,95, H 10,71.

d_4^{20} 0,9867, n_D^{20} 1,4617. Ber. M_D 65,65. Gef. M_D 65,93.

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 264 (1943).

Der *6-Oxy-6'-naphthoxy-dihexyläther* wurde bereitet durch achtstündiges Kochen des vorigen Körpers mit überschüssigem β-Naphtholnatrium in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas NaJ. Ausbeute an Rohprodukt etwa 95% d. Th. Aus Aceton farblose Kristalle vom Schmp. 58 bis 59°, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

$C_{22}H_{32}O_3$ (344,48) Ber. C 76,70, H 9,36. Gef. C 76,73, H 9,08.

6,6'-Dioxy-dihexyläther.

Die bei der vorigen Fraktionierung erhaltene Fraktion Kp_1 150 bis 160°, 13,7 g, entsprechend einer Rohausbeute an Dioxy-dihexyläther von etwa 1,0% d. Th., begann unterhalb 15° auszukristallisieren. Sie wurde in einem Raum von 7° auf Ton abgepreßt und ergab 8,5 g rein weiße Kristalle vom Schmp. 30 bis 31°, der sich nach Umlösen aus wenig Äther auf 32 bis 33° erhöhte. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer löslich in Ligroin.

$C_{12}H_{26}O_3$ (218,33) Ber. C 66,01, H 12,01. Gef. C 65,96, H 12,01.

Hexamethylenglykol-bis-(6-oxyhexyl-)äther.

Die dunkelbraunen Rückstände aus den Versuchen 3, 4 und 6 wurden vereinigt (18 g) und aus einem (angeschmolzenen) Kugelrohr im Hochvakuum destilliert. Die bei 170 bis 190° Luftbadtemperatur übergehende Fraktion (8,7 g) erstarrte teilweise bei Raumtemperatur. Nach Absaugen 3,3 g farblose Kristalle, die aus Äther umgelöst wurden. Schmp. 57 bis 58°.

$C_{18}H_{38}O_4$ (318,49) Ber. C 67,88, H 12,03.
Gef. C 67,95, 67,88, H 11,92, 12,01.

Spaltung mit Bromwasserstoff. 0,30 g Substanz wurden mit 3,05 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Einschlußrohr 14 Stunden auf 100° erhitzt. Das entstandene Dibromhexan (0,68 g, etwa 98% d. Th.) ergab 0,68 g (90% d. Th.) 1,6-Diphenoxyhexan vom Schmp. 81°. Durch Umlösen aus Alkohol farblose Kristalle vom Schmp. 82 bis 83°, die in der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

Mangangehalte einiger tertiärer Böden in Österreich.

Ein Beitrag zur Geochemie des Mangans.

Von

H. Leitmeier und **H. Barber.**

Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 3. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Manganananreicherungen durch Diagenese verschiedener Art sind seit langem bekannt. Die Manganknollen am Meeresgrund, die Anreicherungen in manchem Flußstagnationsgebiet, wie etwa im Rheindelta bei seiner Einmündung in den Bodensee, Anreicherungen in Tiefseetonen gehören ebenso hieher wie die größten Manganlagerstätten der Welt, die von Kutaisk-Tschiatura; alle diese Manganansammlungen sind durch Auslaugung der verhältnismäßig geringen Mangangehalte mehr oder weniger entfernter Gesteine bei der Sedimentation entstanden, ohne daß für die meisten dieser Vorkommen das Ursprungsgestein mit Sicherheit bekannt ist, ebensowenig wie die Einzelheiten des Sedimentationsvorganges aufgeklärt sind. All das sind Vorgänge, die stets nur örtliche Bedeutung haben; aber auch deren genauere Kenntnis würde schon deshalb keine Verallgemeinerung zulassen können, weil immer nur Gebiete von naturgemäß geringem Umfang untersucht worden sind. Das Unangebrachte einer Verallgemeinerung solcher Ergebnisse ist aber im besonderen dadurch gegeben, daß diese Untersuchungen nur bei den großen sedimentären hydroxydischen und oxydischen Lagerstätten in größere Tiefen reichen. So sind z. B. die 0,35% MnO erreichenden Manganananreicherungen des Bodenseedeltas nur im Bereich der Oberfläche festgestellt worden.

Bei einer Durchsicht aller möglichen Analysenzusammenstellungen kann man sich nur schwer ein richtiges Bild über die tatsächliche Zusammensetzung der Gesteine unserer Erdkruste machen. Bei solchen Überlegungen ist so gut wie niemals berücksichtigt worden, daß auch die vollständigste Zusammenstellung aller erreichbaren Gesteinsanalysen des-

halb niemals ein tatsächliches Bild der Zusammensetzung unserer Erdkruste geben kann, weil dabei das relative Mengenverhältnis der einzelnen Gesteine nicht zum Ausdruck kommt. Man hat vor allem Gesteine analysiert, an denen irgendwelche bemerkenswerte Eigenschaften auftreten, die sie von der Hauptmenge des Gesteins der untersuchten Gegend unterscheiden. Dabei sind eine übergroße Anzahl von Gesteinen mit einer oft sehr geringen Mächtigkeit, in der Wertung ihrer Bedeutung den gleichförmigen Gesteinskomplexen größter Mächtigkeit sehr zu Unrecht vollkommen gleichgestellt. Wir haben uns der Mühe unterzogen, eine Anzahl solcher Zusammenstellungen mit tunlichster Berücksichtigung ihrer Verbreitung durchzusehen und haben unser Augenmerk auf die Verteilung des Mangans in den Gesteinen gerichtet. Dabei konnte allerdings nicht berücksichtigt werden, daß diese Manganwerte der einzelnen Analysen sehr weiten Fehlergrenzen unterworfen sind. Im allgemeinen werden diese wahrscheinlich sehr verbreiteten Fehler zumeist zu hohe Manganwerte ergeben. In vielen Fällen ist der Manganwert überhaupt nicht bestimmt worden, es kann daher nicht entschieden werden, ob Mangan wirklich, d. h. in bestimmbaren Mengen fehlt, oder ob einfach nicht darnach gesucht worden ist. Auch die Angabe von „Spuren" besagt noch lange nicht, daß der Mangangehalt wirklich unter der bestimmbaren Menge liegt. Wenn man alles das zu berücksichtigen sucht, so gut es eben gehen mag, kommt man zu dem Ergebnis, daß die Mangangehalte der verschiedenen Gesteine aller Art sich durchschnittlich in den Größen zwischen 0,05 und 0,2% MnO bewegen, wobei der größeren Anzahl der Gesteine Mittelwerte dieser Grenzwerte zukommen, und daß die Anzahl der unter diesem Mittelwert gelegenen Gesteine größer ist als die der darüberliegenden.[1] Daß bei dem vorhandenen Analysenmaterial Angaben über Gesteine mit über 1% Mangan durchaus nicht zu den Seltenheiten gehören, hat seinen Grund darin, daß eben sehr häufig Gesteine mit typischen Manganmineralien, von denen ja eine stattliche Anzahl zu den gesteinsbildenden gehört, untersucht worden sind; im allgemeinen haben diese Vorkommen aber nur lokale Bedeutung. Wenn man von diesen Ausnahmen absieht, Ausnahmen, die sich allerdings in den Analysenzusammenstellungen manchmal häufen, so kann man auch sagen, daß kein Unterschied zwischen den Massengesteinen in ihren einzelnen Arten besteht. Daß die basischen Gesteine höhere Mangangehalte besitzen, wird dadurch völlig ausgeglichen, daß sie eine weit geringere Verbreitung in der Erdkruste haben als die saureren Gesteine.

Wir sind uns völlig bewußt, daß diese Feststellung, wie alle solche auf reiner Schätzung beruhenden Überlegungen, nur einen sehr be-

[1] Vgl. die Angaben von *W. J. Vernadsky* im Kapitel über die Geochemie des Mangans; Geochemie, S. 63. Leipzig. 1930.

schränkten Wert haben kann, aber eine derartige Überlegung war für unsere Untersuchung unbedingte Voraussetzung. Hingegen soll vorläufig hier auf die Entstehung, die Art der Ausfällung des Mangans aus der Lösung, auf eine mögliche Mitwirkung (Anwesenheit) niederster Organismen deshalb grundsätzlich nicht eingegangen werden, weil unsere Untersuchungen sich bis jetzt in einer ganz anderen Richtung bewegen und vor allem deshalb, weil uns das bisher zusammengetragene Material zu wenig umfangreich erscheint. Wir gehen aber bei unseren Überlegungen von der Tatsache aus, daß alle in Böden enthaltenen Manganmengen ursprünglich Bestandteile von Silikatgesteinen waren oder durch Prozesse, welche die Bildung dieser Gesteine zur Folge gehabt haben und ihnen das uns heute vorliegende Gepräge gaben, erstmalig in unsere Erdkruste gekommen sind. Sie können auf mehr oder weniger großen Umwegen, keinesfalls immer direkt aus dieser primären Lagerstätte in unsere Böden gekommen sein. Ob und wann sie diesen Umweg über Sedimentgesteine betreten haben, das ist heute um so weniger feststellbar, als wir über die Herkunft der Masse dieser Böden in vielen Gebieten, so auch in den von uns untersuchten, zu wenig Sicheres wissen.

Wir glauben uns durch unsere bisherigen Analysenergebnisse zur Annahme berechtigt, daß in den von uns untersuchten tertiären Böden bis in recht bedeutende Tiefen hinunter *keine Anreicherung* an Mangan stattgefunden hat, daß im Gegenteil die von uns erforschten Böden Mangangehalte aufweisen, die von noch der Oberfläche nahen Zonen bis herab zu Tiefen von einigen hundert Metern, in einem Fall bis über 1000 m, geringer als die Durchschnittswerte sind, die aus den Analysenzusammenstellungen angenommen werden konnten. Aber aus der *Verteilung* der Mangangehalte, aus deren Schwankungen, können heute schon Schlüsse gezogen werden, die verallgemeinerungsfähig sein und unter Umständen eine Horizontierung zulassen könnten, denen auch praktische Bedeutung zukommen dürfte, wenn es gelingen sollte, diese Untersuchungen auf breiterer Grundlage fortzusetzen.

Chemische Behandlung der zu untersuchenden Bodenproben.

Bei der kolorimetrischen Untersuchung des Mangans in Gesteinen mittels Silbernitrat und Ammonpersulfat treten hie und da Minderwerte, oft auch unter Braunsteinbildung auf. Ebenso ist die Farbe der nach gewöhnlicher Vorschrift oxydierten Lösung nicht immer beständig. Im Verlauf der Arbeit, die ja Serienuntersuchungen von Bodenproben auf Mangangehalt erforderte, traten einerseits die erwähnten Störungen immer häufiger auf, andererseits war bei der Menge des aufzuarbeitenden Materials eine rasch durchführbare Methode notwendig. So mußte zur weiteren Durchführung der Arbeit die Störungsquelle festgestellt und ein Mittel zur Abhilfe gefunden werden.

Informative Untersuchungen ließen es ziemlich wahrscheinlich erscheinen, daß der den Böden im Gegensatz zu Silikatgesteinen eigentümliche, höhere Titangehalt, die Ursache der Nichtanwendbarkeit dieser, sonst bei Gesteinsanalysen üblichen Methode war. Zur Überprüfung dieser vorläufigen Feststellung wurde das Verhalten jedes, in Böden hauptsächlich vorkommenden Einzelbestandteiles bei der Bestimmung von Mangan überprüft. Hierbei war festzustellen, daß bei einer Manganlösung, die Titansalz als Beimengung enthielt, dieselben Störungen auftraten wie bei der Untersuchung der Bodenproben. Hingegen übten alle übrigen hauptsächlich vorkommenden Elemente (auch Eisen in Ferroform) keinen störenden Einfluß auf die Manganbestimmung aus. Nunmehr wurde an Modellen der Böden (aus Reagenzien in der den Böden entsprechenden Zusammensetzung gemischt), die mit zunehmendem Gehalt an Titansalz versetzt wurden, untersucht, bis zu welcher Menge Titan keine Störung verursacht. Nach diesen Bestimmungen wirkt ein Titangehalt bis zu 0,2% noch nicht störend auf die Manganbestimmung, und so ist es auch erklärlich, daß bei den üblichen Gesteinsuntersuchungen die Manganbestimmung mittels Ammonpersulfat gut durchführbar ist. Nun ist es möglich, daß in Böden Titan bis zu 3% angereichert werden kann, und so war es notwendig, bei den bestehenden Analysenvorschriften für die Manganbestimmung zur Vermeidung unliebsamer Fehler diesem Umstande Rechnung zu tragen. Von diesen beträchtlichen Titananreicherungen geht vermutlich im Lauf der chemischen Operationen ein Teil des Titans durch reduzierenden Einfluß der in Böden vorhandenen organischen Substanz von der vierwertigen in die dreiwertige Form über. So erscheint es notwendig, vor der Oxydation des Mangans zu Permanganat noch eine Oxydation des Titans einzuschalten. Dies kann nach den durchgeführten Untersuchungen am bequemsten unter Verwendung der ohnehin zugesetzten salpetersauren Silbernitratlösung durch Aufkochen erzielt werden. Es ist zu diesem Zweck erheblich mehr Silbernitratlösung beizufügen, als die üblichen Vorschriften verlangen, und die Probelösung ungefähr 1 Minute lang siedend zu erhalten. Diese Oxydation *vor* dem Zusatz von Ammonpersulfat ist völlig ausreichend. Nach Durchführung dieser Zwischenoxydation erhaltene Manganwerte ergeben eine gute Übereinstimmung mit den gravimetrischen Kontrollanalysen, und auch bei den Modellversuchen konnte der bekannte Mangangehalt einwandfrei wieder bestimmt werden. Hingegen ist bei Unterlassen dieser eben angeführten Oxydation auch durch Zugabe eines großen Überschusses von Ammonpersulfat keine quantitative Oxydation zu erreichen, wenn Titan in größeren Mengen als Begleitelement auftritt. Immer wieder kommt es schon bei 50° C zu Braunsteinbildung oder, falls dies unterbleibt, verblaßt die entstehende Farbe sehr rasch. Durch Aufkochen der mit Ammonpersulfat versetzten Lösung (anstatt Erhitzen auf 70° C) kann

wohl das Verblassen verhindert werden, aber es ist dann im Durchschnitt ein Minderwert von 20% auch ohne deutlich sichtbare Braunsteinbildung festzustellen.

Arbeitsvorschrift: Die zu untersuchende Probe wird sehr sorgfältig gepulvert und davon ungefähr 0,3 g in einen Platintiegel eingewogen. Einige Tropfen Wasser zur Durchfeuchtung hinzufügen und hierauf 0,2 ml konz. Schwefelsäure zusetzen sowie 6 bis 8 ml Flußsäure. Auf einem heißen Sandbad die Fluorokieselsäure abdampfen, dann soweit erhitzen, daß dichte SO_3-Dämpfe entweichen und nach Verschwinden der Dämpfe noch zur schwachen Rotglut weiter erhitzen. Ist die Probe, wie es bei Bodenanalysen meistens der Fall ist, durch die Verkohlung organischer Beimengungen nunmehr schwarz verfärbt, so wird sie bei 800 bis 1000° C geglüht, bis die gesamte organische Substanz entfernt ist. Verabsäumt man diese Prozedur, so wird die nun folgende Filtration sehr erschwert, und es würde weiterhin die Oxydation von Ti‴ zu Ti⁗ in Frage gestellt. Nun wird die Probe im Platintiegel mit Salpetersäure 1 : 1 und unter Zugabe von 30 ml Wasser erwärmt, bis alle löslichen Bestandteile in Lösung gegangen sind. Nach Filtration vom Unlöslichen, direkt in einen 100-ml-Kolben, werden 20 ml salpetersaurer Silbernitratlösung zugesetzt, die Lösung aufgekocht und eine Minute im Sieden erhalten; nach dem Abkühlen Zusatz von 2 ml gesättigter Ammonpersulfatlösung und Erwärmen auf 60 bis 70° C durch fünf Minuten. Der Kolben ist nun mit dest. Wasser bis zur Marke aufzufüllen und in entsprechender Küvette ein Anteil der Lösung zu kolorimetrieren.

Untersuchungen zur allgemeinen Feststellung der Verteilungsverhältnisse.

Zuerst wurden an einigen Stellen auch Oberflächenbildungen untersucht, von denen uns erhöhter Mangangehalt bekannt war oder doch in der Literatur behauptet wurde oder bei der geologischen Aufnahme aus bestimmten Merkmalen angenommen werden konnte.

Eine Probe aus einem Steinbruch in den eozänen bis unteroligozänen Niemtschitzer Schichten am Nordende des Kesselberges bei Nikolsburg ergaben 0,01% Mn, eine zweite Probe war frei von Mangan. Ein roter Ton bei Probstgarten aus den gleichen Schichten der Umgebung von Nikolsburg besaß hingegen 3,62% Mn, eine Mangankonkretion sogar 5,34% Mn, ein grüner Ton des gleichen Vorkommens 0,33% Mn. Obwohl gerade diese Proben den Hauptinteressen unserer Untersuchung, technisch Mangan zu gewinnen, günstig waren, wurden diese Vorkommen nicht näher untersucht. Es war dies insofern schade, als die Untersuchung tieferer Partien dieses Gebietes für die Geochemie des Mangans gewiß von Bedeutung sein würde.

Aus der Literatur über die Umgebung von Wien sind von einigen Stellen Mangankonkretionen bekannt oder doch wenigstens angenommen worden. Die Annahme, daß es dabei tatsächlich zur Ausscheidung wesentlicher Manganmengen gekommen ist, dürfte sich wohl überall als irrig erweisen, wie unsere Untersuchungen gezeigt haben. Es ist ein zum Teil

wohl deshalb begreiflicher Irrtum der meisten Aufnahmsgeologen, schwarze, stellenweise leicht metallisch glänzende Konzentrationen und Einlagerungen aller Art, besonders in Oberkreide und Eozän, aber auch in jüngeren tertiären Schichten, als Mangankonkretionen zu bezeichnen, weil diesen Forschern nähere analytische Untersuchungen unmöglich sind und weil ihnen durch das Fehlen von Studien über die Geochemie des Mangans in diesen Zonen jede Orientierungsmöglichkeit fehlt. In diesen Einlagerungen ist das Mangan an ganz dünne Häutchen von

Abb. 1. Kärtchen der Umgebung des Wienerwaldsees.

Manganhydroxyden, meist in der Form von *Wad* oder *Pyrolusit*, gebunden, die in der dunklen Einlagerungsmasse gewöhnlich nur einige Hundertstel bis wenige Zehntelprozent Mangan betragen. Vielfach sind derartige Knollen auch frei von bestimmbarem Mangan; Beschaffenheit und schwarze Farbe rühren von anderen Stoffen, wie Bitumen, Graphit oder kohliger Substanz her. Auch in anderen Tonen oder tonigen Sandsteinen des Tertiärs sind nach den Analysenzusammenstellungen nur an wenigen Stellen bedeutendere Anreicherungen von Mangan, wie etwa in manchen Tiefseetonen, zu verzeichnen. Etwas größere, aber immer noch praktisch unverwertbare Manganmengen konnten an einigen Stellen im Eozänflysch südwestlich von Purkersdorf im Gebiete der Paunzen, auf die uns Herr Direktor Dr. *K. Friedl*[2] aufmerksam gemacht hatte, und im Gebiet des sogenannten Wienerwaldsees, eines künstlichen Stauteiches des wasserarmen Wienflusses, gefunden werden. Konkretionen von Manganhydroxyd mit metallischem Anflug am Beginn des Fußweges Paunzen—Wolfsgraben enthielten 0,25% Mn, vier Proben ähnlicher Art, die zwei

[2] Mitt. Wien. Geol. Ges. **13**, 1 (1920).

Bombentrichtern oberhalb dieses Fußsteiges gegenüber der Neusiedlung in der Paunzen entnommen wurden, enthielten 0,05, 0,12, 0,14 und 0,35% Mn, während eine ähnliche Probe aus einem seichten Rinnsal im Niveau der Bombentrichter nur 0,06% Mn enthielt.

In Brüchen südlich des Wienerwaldsees wurden in dunklen Einlagerungen Manganwerte von 0,05 bis 0,01 und vereinzelt bis 0,25% Mn gefunden, während im rezenten Schlamm dieses Stauteiches 0,18% Mn enthalten waren, also mehr, als dem Durchschnitt der Proben aus der Umgebung, die ja schon Konzentraten aus den ausgelaugten Gesteinen entnommen waren, entsprechen. Es steht diese rezente Konzentration in den Fluß-Seeablagerungen mit den Beobachtungen von anderen Gebieten durchaus im Einklang. Die dem Gebiete des Wienerwaldsees und dem Eozän der Klammhöhe entnommenen Werte sind in nachstehender Tabelle verzeichnet, die Fundpunkte im Kärtchen Abb. 1 eingetragen.

	% Mn
1. Aufschluß an der Straße nach Wolfsgraben oberhalb des Sees...	0,034
2. Südlich des See-Endes gegenüber der Brücke, Glaukoniteozän...	0,057
3. Beginn der Straße ins Heimbautal bei Wolfsgraben, Unterkreide	0,24
3a. Vom gleichen Fundort	0,065
4. Straße ins Heimbautal, 100 m östl. Fundort 3, Glaukoniteozän..	0,32
5. Steinbruch Winkl bei Eichgraben, Greifensteiner Sandstein, Eozän	0,040
6. Straße Neulengbach—Leitzberg, beim Felsenkeller (Steinbruch). Oberkreide	0,033
6a. Gleicher Fundort, Mergelzwischenlagen	0,015
7. Weide östl. Klammhöhe, Felsrippe im Waldstück rechts der Straße. Laaber Sandstein, Eozän	0,19
8. Klammtal, Hohlweg bei „Schöpsel", Laaber Sandstein	0,051
8a. Von ebenda, Mergellagen	0,052
9. Klammtal, Aufschluß nordöstl. von Händelberg, Oberkreide....	0,034
10. Seeschlamm vom Südende des Wienerwaldstausees	0,18

Untersuchungen tiefer gelegener Bohrproben aus verschiedenen Tertiärschichten.

Unser Hauptinteresse aber galt den tiefer gelegenen Teilen der Böden. Zu diesem Studium der Geochemie des Mangans in tieferen Horizonten verbanden wir uns mit Wiener, Erdöl produzierenden Gesellschaften und deren Geologen, eine Verbindung, die sich als durchaus glücklich erwiesen hat. Wir sind diesen Herren, vornehmlich dem Herrn Direktor Dr. *K. Friedl*, Dr. *H. Haberlehner*, Dr. *B. Janoschek*, Professor Dr. *L. Kölbl* und dem Direktor der geologischen Staatsanstalt Dr. *G. Götzinger* für ihre stete Bereitwilligkeit und manchem Ratschlag dankbar. Es ergaben sich an den Bohrprofilen, die durchanalysiert werden konnten, einesteils Übereinstimmung von Werten, anderseits Schwankungen und Inkongruenzen, die für die Horizontierung der einzelnen Schichten von Bedeutung waren, so daß die Erdölgesellschaften der von uns untersuchten Gebiete Interesse

an unseren Arbeiten nahmen. Aus dieser gegenseitigen Förderung versprechen wir uns auch für die Zukunft besondere Erfolge.

Zuerst wurden einige allgemein orientierende Proben aus geologisch verschiedenen Schichten untersucht. Diese Proben ergaben, da sie vertikal weit auseinander liegen, keinerlei Anhaltspunkte für eine Horizontierung. Aber eine für die Geochemie des Mangans sehr bedeutsame Beobachtung konnte gemacht werden. Die Manganwerte des untersuchten Oligozäns betragen im Durchschnitt nur etwa die Hälfte von denen im Miozän.

Aufschlußtiefbohrung bei Raipoltenbach.

m	% Mn		
45	0,125	bis 1,60 m	quartärer Lehm
125,6	0,081	„ 640 m	Miozänschlier
162,5 bis 169,1	0,061	„ 739,4 m	Oligozänschlier
199	0,067	„ 749 m	Grundgebirge
232 bis 234,4	0,066		
258	0,055		
294,7 bis 300	0,077		
330	0,090		
365 bis 369	0,101		
398	0,064		
431,5 bis 433,6	0,079		
469	0,043		
531,5 bis 543,2	0,062 ↑		
564,1 bis 568,1	0,065		
597 bis 600	0,031		
630,4 bis 632	0,066	**Miozän** (Burdigal)	
659,8 bis 662,1	0,028 ↓	**Oligozän**	

Craeliusbohrung Altenhofen bei St. Valentin.

m	% Mn		
25,5 bis 30,5	0,037	bis 7,95 m	quartärer Schotter
55,5 bis 60,5	0,029	„ 473,45 m	Oligozänschlier
91,2 bis 91,3	0,018	„ 534,28 m	Oligozänbasis (Sande und
184,5	0,018		Sandsteine)
366,7 bis 375,5	0,025 ↑		
385,6 bis 390,3	0,033		
405,3 bis 410,2	0,015		
424,7 bis 429	0,018	**Oligozän**	

Aufschlußtiefbohrung von St. Johann bei Haag.

m	% Mn		
30,1 bis 32,2	0,042	bis 5 m	quartärer Schotter
120,2	0,063	„ 561,2 m	Miozänschlier
310,3 bis 313,4	0,066	„ 630 m	Oligozänschlier
348,8 bis 353	0,056 ↑	„ 634,4 m	Grundgebirge (Granit)
391	0,064		
457	0,047	**Miozän**	
600,7 bis 606,1	0,015 ↓	**Oligozän**	

Counterflushbohrung Fallbach im außeralpinen Wienerbecken.

m	% Mn	
52	0,090	bis 249,50 m Grunderschichten
82	0,088	
143	0,078	↑
198	0,061	|
212	0,062	|
238,5	0,055	| **Miozän**

Es bewegen sich die Werte für den dem Burdigal zugewiesenen Miozänschlier von Raipoltenbach aus dem Tiefenintervall von 125,6 m zwischen 0,100 und 0,035% Mn. Darunterliegendes Oligozän enthielt nur 0,028% Mn. Auch in St. Johann bei Haag an der Enns in Niederösterreich bewegen sich die Manganwerte aus dem Miozän zwischen 0,066 und 0,042% Mn, um dann im darunterliegenden Oligozän auf 0,015% Mn abzusinken. Acht Bohrkerne aus oligozänem Schlier aus Altenhofen bei St. Valentin ergaben zwischen 0,015 und 0,037% Mn, während die 6 Bohrkerne aus den miozänen Grunderschichten 0,050 bis 0,090% Mn enthalten.

Die absoluten Manganmengen der untersuchten Schliere sind gering. Wir kennen das Ursprungsgebiet aller dieser Sedimente nicht; sie können nur aus den varistischen kristallinen Silikatgesteinen des Waldviertels, bzw. der Böhmischen Masse stammen, oder aus den Schiefern und Karbonatgesteinen des alpinen Vorlandes, oder, was wohl das Wahrscheinlichste sein dürfte, aus beiden Gebieten, wobei die meisten Geologen mehr der Ansicht zuneigen, daß der varistische Anteil größer ist als der alpine.

Wie oft diese Massen auf dem Wege von diesen Einzugsgebieten zu ihren heutigen Ablagerungsorten umgelagert worden sind, wissen wir ebensowenig, wie wir auch in Unkenntnis über die Länge des Transportweges sind. Die Bauschanalyse einer Bohrprobe von Fallbach konnte darüber natürlich auch keinen eindeutigen Aufschluß geben.

Analyse der Hauptbestandteile der Tiefenstufe von 52 m (anal. Dr. *Barber*).

SiO_2	41,87%	
Al_2O_3	13,62%	
Fe_2O_3	5,90%	
Mn_3O_4	0,11%	(Bestimmung gravimetrisch)
TiO_2	0,17%	
MgO	4,89%	
CaO	11,79%	
Na_2O	1,61%	
K_2O	2,29%	
H_2O (105°)	0,82%	
Glühverlust[4]	16,47%	
Summe	99,54%	

[4] Bei 1000°; darin 1,15% H_2O.

Der verhältnismäßig hohe erhalten gebliebene Alkaliengehalt weist auf einen ziemlich bedeutenden Anteil von Massengesteinen, in diesem Falle also wohl auf kristalline Schiefer hin. Wir glauben nicht, daß eine größere Anzahl von Analysen aus verschiedenen Tiefen und von verschiedenen Fundpunkten ein klareres Ergebnis bringen könnte. Ein solches Ergebnis wäre nur bei Erstellung einer sehr großen, kaum jemals durchführbaren Anzahl von Analysen möglich, aber von einer Sicherheit der daraus gezogenen Schlüsse könnte auch dann nicht die Rede sein.

Eine Anreicherung des Mangans hat bei der Diagenese also keinesfalls stattgefunden. Ob eine solche in den obersten posttertiären Schichten stattgefunden hat, wollten wir nicht feststellen, denn wir haben diese obersten Horizonte grundsätzlich nicht untersucht, weil der heutige Tagesschnitt durch die Inkongruenz der Denudation auf kleinem Raum keine brauchbare Vergleichsbasis bilden kann und stellenweise geringfügige Anreicherungen bekannt und mehr oder weniger zufällig sind.

Unsere Feststellung, daß im Oligozän die Manganwerte wesentlich geringer sind als im Miozän, veranlaßte uns, diese wahrscheinlich klimatisch bedingten Unterschiede in den Tertiärschichten des Alpen-

Aufschlußtiefbohrung von Wels in Oberösterreich.

m			% Mn			
117	bis	124	0,044	bis	17 m	quartärer Schotter
181	„	185	0,044	„	542 m	Miozänschlier
220	„	224	0,064	„	1198 m	Oligozänschlier
256	„	261	0,046	„	1218 m	Oligozänbasis (Sandsteine, Sande)
293	„	294	0,054	„	1240 m	Grundgebirge (grauwackenähnliche
331	„	335	0,056			Gesteine)
361	„	365	0,048	„	1246 m	Grundgebirge (Granit und Gneis)
397	„	401	0,051			
434	„	438	0,046			
471	„	477	0,044			
510	„	516	0,044	**Miozän**		
545	bis	550	0,033	**Oligozän**		
576	„	581	0,041			
614	„	618	0,033			
650	„	654	0,036			
686	„	690	0,042			
721	„	724	0,044			
755	„	758	0,042			
789	„	792	0,033			
822	„	833	0,033			
856	„	861	0,038			
891	„	896	0,033			
927	„	932	0,036			
961	„	964	0,032			
1001	„	1007	0,036			
1014	„	1020	0,033			
1032	„	1038	0,033			

m			% Mn
1045	bis	1050	0,038
1070	„	1079	0,017
1088	„	1091	0,012
1113	„	1117	0,028
1128	„	1131	0,019
1144	„	1147	0,040
1148	„	1152	0,042
1152	„	1155	0,016
1155	„	1161	0,020
1166	„	1173	0,019
1173	„	1179	0,016
1193	„	1200	0,012

vorlandes auch noch an einer Tiefbohrung in größere Tiefen hinunter zu untersuchen.

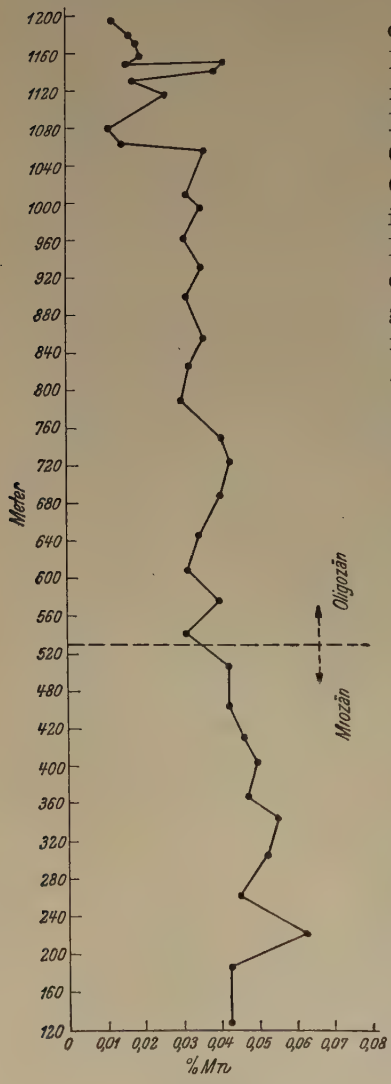


Abb. 2.

Die Tabelle (S. 273) und noch besser die Kurve (Abb. 2) zeigt wiederum deutlich die Grenzlinie der beiden Formationen. Die Werte der miozänen Bohrkerne liegen zwischen 0,044 und 0,064% Mn, die der oligozänen zwischen 0,012 und 0,044% Mn. Der Höchstwert im Oligozän ist der niedrigste Wert im Miozän. Die Unterschiede sind wohl hier etwas geringer als in den anderen Bohrungen, es muß auch zugegeben werden, daß mit Ausnahme einer 8 m mächtigen Zone die Werte der tieferen Teile des Oligozänschliers niedriger sind als die Werte der höheren Partien dieser Formation, daß im großen und ganzen eine allgemein und stetig fortschreitende Verringerung des Mangangehaltes nach der Tiefe zu, bei 400 m, also noch im Miozän beginnend, zu beobachten ist, und daß der Trennungsstrich zwischen beiden Horizonten zwar erkennbar, aber nicht so deutlich ist als bei den anderen Proben, die den Nachteil haben, daß sie nach unten zu nicht weiter verfolgbar waren und vielleicht auch ein allgemeines Absinken der Manganwerte ergeben hätten. Ob dies eine allgemeine Erscheinung ist, können daher nur weitere Untersuchungen erweisen. Daß aber das Oligozän ärmer an Mangan als das Miozän ist, konnte auch hier festgestellt werden. Eine allgemeine Verringerung des Mangangehaltes nach der Tiefe zu ist wohl durchaus wahrscheinlich, sie wird auch für die produktiven Manganlagerstätten oxydischer und hydroxydischer Natur, auch für die größten, angenommen.

Aber vor allem muß die Differenz im Mangangehalt der beiden Horizonte des Tertiärs auch von anderen, weiter entlegenen Orten festgestellt werden, um den von uns vorläufig gezogenen Schluß, daß

dieser Unterschied vor allem durch das Klima bedingt sei, gerechtfertigt erscheinen zu lassen.

I.
Counterflushbohrung von Rohrbach bei Mureck in Untersteiermark. Torton.

m	% Mn
10 bis 14	0,042
14 „ 18	0,046
19 „ 22	0,010
22 „ 26	0,053
26 „ 30	0,045
30 „ 34	0,042
34 „ 38	0,048
38 „ 42	0,032
42 „ 46	0,036
46 „ 50	0,036
50 „ 54	0,047
54 „ 58	0,048
58 „ 62	0,053
62 „ 66	0,036
66 „ 70	0,044
70 „ 74	0,034
74 „ 78	0,038
78 „ 82	0,036
82 „ 86	0,032
86 „ 90	0,048
90 „ 94	0,040
94 „ 98	0,033
98 „ 102	0,036
102 „ 106	0,036
106 „ 110	0,040

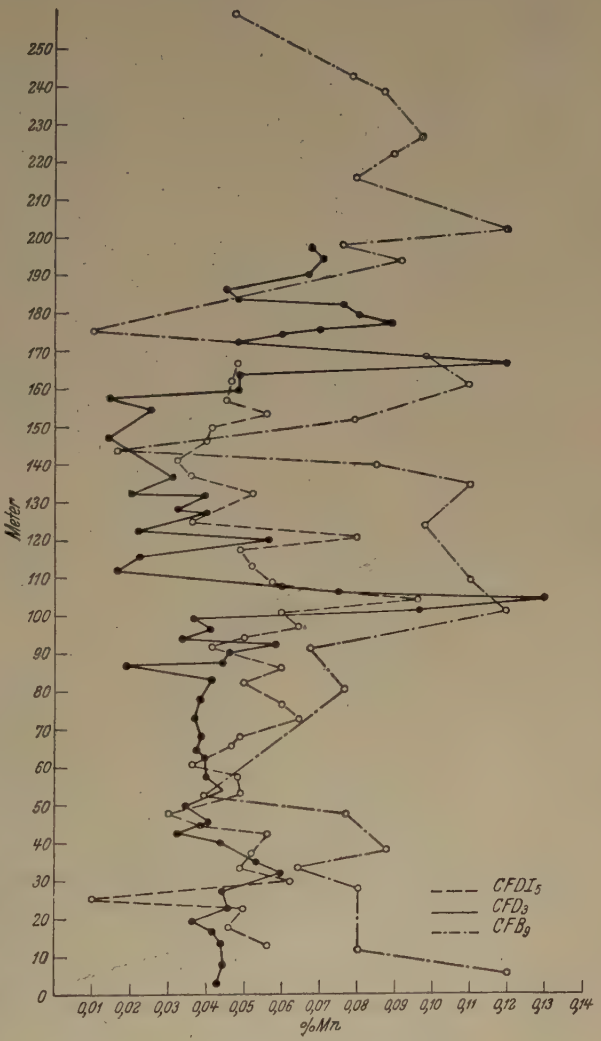


Abb. 3.

Wir haben dann noch eine Anzahl von nicht sehr tief gehenden Bohrungen aus verschiedenen tertiären Gebieten untersucht, die nur ein und denselben Horizont erfaßt haben. Die Werte sind in Form von Tabellen und zum Teil graphisch wiedergegeben. Die Bohrproben wurden lückenlos untersucht.

Die Bohrungen II, III und IV sind in nebenstehender Abb. 3 graphisch dargestellt. Die kleineren Auszackungen der die Analysenpunkte verbindenden Linien, die 1 cm nicht übersteigen, sind auszuschalten, sie

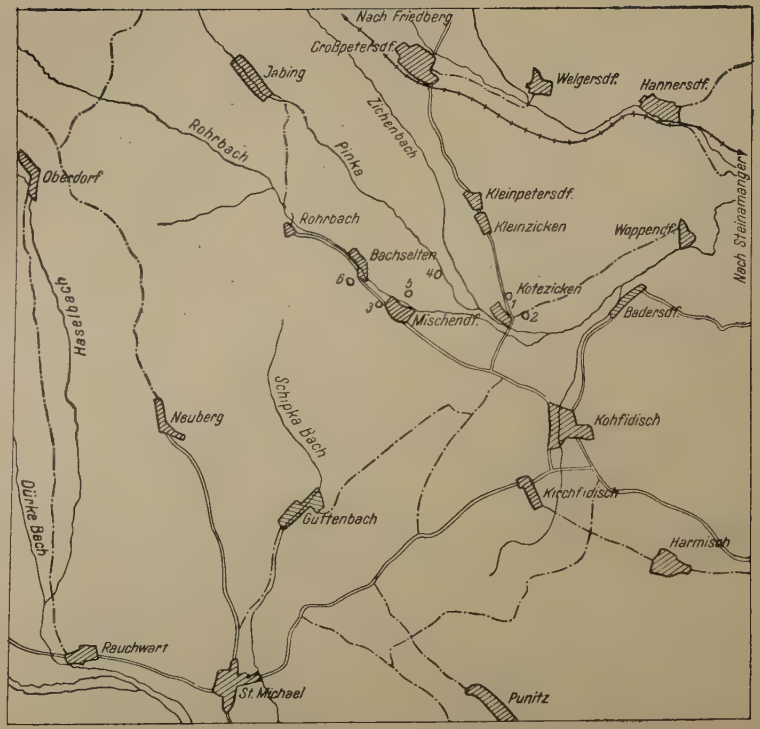


Abb. 4. Kärtchen der Umgebung von Groß-Petersdorf im Burgenland.

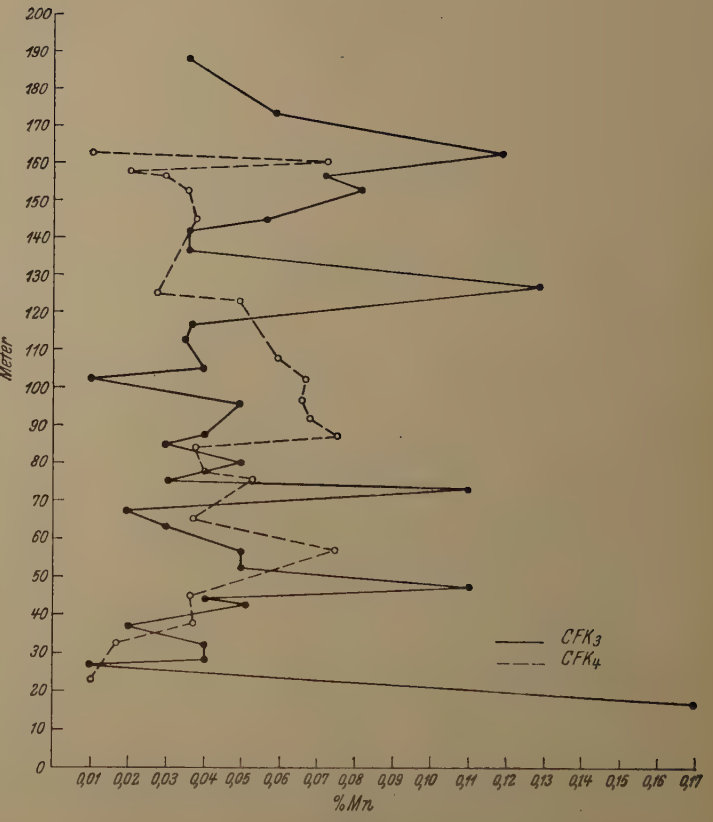


Abb. 5.

II. Counterflushbohrung von Dirnbach bei Mureck. Sarmat.
(Bohrung $CFDI_5$)

m	% Mn	m	% Mn	m	% Mn
11 bis 15	0,057	63 bis 67	0,046	115 bis 119	0,048
15 „ 19	0,046	67 „ 71	0,048	119 „ 123	0,080
19 „ 23	0,050	71 „ 75	0,065	123 „ 127	0,036
23 „ 27	0,010	75 „ 79	0,060	131 „ 135	0,053
27 „ 31	0,061	79 „ 83	0,049	135 „ 139	0,036
31 „ 35	0,049	83 „ 87	0,060	139 „ 143	0,034
35 „ 39	0,051	87 „ 91	0,041	143 „ 147	0,040
39 „ 43	0,056	91 „ 95	0,049	147 „ 151	0,041
43 „ 47	0,039	95 „ 99	0,065	151 „ 155	0,056
47 „ 51	0,030	89 „ 103	0,060	155 „ 159	0,044
51 „ 55	0,049	103 „ 107	0,096	159 „ 163	0,046
55 „ 59	0,048	107 „ 111	0,056	163 „ 167	0,048
59 „ 63	0,036	111 „ 115	0,056		

III. Counterflushbohrung aus der Gegend von Nikolsburg. Miozän. Grunderschichten.
(Bohrung CFD_3)

m	% Mn	m	% Mn	m	% Mn
1 bis 5	0,043	70 bis 75	0,036	130 bis 131	0,039
5 „ 10	0,044	75 „ 80	0,037	131 „ 135	0,021
10 „ 15	0,044	80 „ 86	0,040	135 „ 141	0,021
15 „ 17	0,041	86 „ 87	0,018	141 „ 153	0,014
17 „ 22	0,032	87 „ 88	0,044	153 „ 156	0,025
22 „ 26	0,046	89 „ 90	0,045	156 „ 159	0,014
26 „ 30	0,045	90 „ 94	0,058	159 „ 161	0,041
30 „ 35	0,060	94 „ 97	0,032	161 „ 168	0,048
35 „ 36	0,053	96 „ 98	0,041	168 „ 170	0,120
36 „ 42	0,044	98 „ 102	0,036	170 „ 174	0,048
42 „ 44	0,032	102 „ 103	0,095	174 „ 175	0,059
44 „ 47	0,040	104 „ 106	0,130	176 „ 177	0,089
47 „ 52	0,032	106 „ 108	0,075	177 „ 181	0,080
52 „ 56	0,043	109 „ 114	0,016	181 „ 184	0,076
56 „ 57	0,043	114 „ 118	0,022	184 „ 185	0,048
57 „ 59	0,043	118 „ 122	0,056	185 „ 187	0,044
59 „ 62	0,039	122 „ 126	0,021	187 „ 192	0,066
62 „ 65	0,036	126 „ 128	0,039	192 „ 197	0,020
65 „ 70	0,038	128 „ 130	0,032	197 „ 201	0,067

IV. Counterflushbohrung aus der Umgebung von Nikolsburg.
(Bohrung CFB_9)

m	% Mn	m	% Mn	m	% Mn
5 bis 10	0,12	108 bis 113	0,11	197 bis 202	0,076
10 „ 15	0,08	123 „ 128	0,098	202 „ 207	0,13
25 „ 30	0,08	133 „ 138	0,11	207 „ 212	0,066
30 „ 35	0,063	138 „ 143	0,085	215 „ 220	0,079
35 „ 40	0,088	143 „ 148	0,016	220 „ 225	0,089
44 „ 49	0,076	153 „ 156	0,069	225 „ 230	0,096
50 „ 55	0,039	161 „ 165	0,11	238 „ 242	0,086
75 „ 89	0,076	167 „ 171	0,098	240 „ 244	0,077
91 „ 96	0,066	172 „ 177	0,077	258 „ 262	0,046
103 „ 108	0,12	192 „ 197	0,092		

entsprechen den Fehlerquellen und müssen als gerade Linien gewertet werden. Es kommt nur auf die großen Auszackungen der graphischen Darstellung an. Vergleicht man die drei Proben untereinander, wobei natürlich auch bei großen Auszackungen Unterschiede, die 2 cm nicht übersteigen, innerhalb der Fehlergrenzen liegen, so überrascht die Ähnlichkeit der Ergebnisse in den tieferen Zonen von Dirnbach bei Mureck und der Probe III von Nikolsburg. Die Anstiege bewegen sich fast immer in der gleichen Richtung und des öfteren sind die Größen dieser Anstiege fast die gleichen. Eine absolute Übereinstimmung könnte ja schon deshalb niemals erfolgen, weil in den Bohrkernen der verschiedenen Orte niemals die gleiche Höhenlage erfaßt werden konnte und der Bohrkern auch immer nur eine Mischung von oft einige Meter auseinanderliegenden Stellen darstellt. Wenn man dies bedenkt, so weichen auch die beiden Proben von Nikolsburg nicht allzuweit voneinander ab. Das Ansteigen des Mangangehaltes bei 100 und bei 160 m ist gemeinsam. Unstimmigkeiten herrschen allerdings in der Zone zwischen 120 und 150 m.

Sehr interessant war das Verhalten von vier recht nahe beisammenliegenden Bohrungen aus dem Oberpannon der Umgebung von Groß-Petersdorf an der Bahnlinie Steinamanger—Friedberg im Burgenland. Die Proben 3 bis 4 sind in dem beiliegenden Kärtchen Abb. 4 eingetragen. Zuerst wurden uns von der Erdölproduktions Ges. m. b. H. nur die Proben 3 und 4 übergeben.

Counterflushbohrung 3 bei Groß-Petersdorf. Oberpannon. CFK 3.

m	% Mn	m	% Mn	m	% Mn
16 bis 20	0,17	66 bis 69	0,02	117 bis 121	0,063
27 „ 28	0,01	69 „ 74	0,11	120 „ 134	0,13
28 „ 29	0,04	74	0,02	134 „ 140	0,035
29 „ 30	0,04	74 „ 75	0,04	140 „ 142	0,036
30 „ 40	0,02	75 „ 81	0,05	142 „ 148	0,057
40 „ 43	0,05	81 „ 88	0,032	148 „ 157	0,083
44 „ 45	0,04	88 „ 90	0,037	157 „ 158	0,073
45 „ 47	0,11	90 „ 100	0,06	158 „ 167	0,12
47 „ 54	0,05	100 „ 103	0,01	167 „ 185	0,059
54 „ 57	0,05	103 „ 107	0,037	185 „ 194	0,036
57 „ 65	0,06	107 „ 117	0,036		

Counterflushbohrung 4 bei Groß-Petersdorf. Oberpannon. CFK 4.

m	% Mn	m	% Mn	m	% Mn
24 bis 32	0,01	78 bis 80	0,038	130 bis 141	0,028
32 „ 36	0,017	80 „ 84	0,035	141 „ 151	0,036
36 „ 42	0,038	86 „ 87	0,074	151 „ 155	0,036
42 „ 48	0,036	89 „ 93	0,069	155 „ 158	0,028
48 „ 62	0,075	93 „ 102	0,066	158	0,020
62 „ 68	0,037	102 „ 103	0,068	158 „ 160	0,072
72 „ 77	0,052	107 „ 112	0,060	160 „ 168	0,010
77 „ 78	0,040	121 „ 130	0,050		

Trägt man die Werte der beiden Bohrproben, die nur zirka 1400 m voneinander entfernt sind, nebeneinander in graphischer Darstellung auf (Abb. 5), so ergeben sich nur Gegensätze. Probe 4 ist eine sehr einförmige, von der Geraden nur wenig abweichende Kurve, während Probe 3 durch zahlreiche Sprünge, in gewissen, fast regelmäßigen Abständen in der untersuchten Zone viermal, plötzlich ansteigend, den gleichen Wert von zirka 0,12% Mn erreicht, was sehr auffällig ist.

Die beiden anderen Proben des Gebietes von Groß-Petersdorf im Burgenland ergaben die nachstehenden Manganwerte.

Counterflushbohrung 5 bei Groß-Petersdorf. Oberpannon.
Counterflushbohrung 6 von ebenda.

Bohrung 5. CFK_5.				Bohrung 6. CFK_6.			
m			% Mn	m			% Mn
10	bis	11	0,082	10	bis	13	0,043
16	„	17	0,101	20	„	30	0,034
19	„	20	0,051	32	„	37	0,072
21	„	24	0,091	37	„	39	0,042
31	„	34	0,040	42	„	50	0,120
45	„	49	0,096	50	„	54	0,053
49,5	„	50	0,083	54	„	65	0,013
50	„	52	0,063	66	„	70	0,050
54	„	59	0,120	70	„	71	0,084
59	„	63	0,091	73	„	75	0,090
68	„	70	0,063	75	„	78	0,022
70	„	74	0,084	78	„	79	0,046
77	„	80	0,080	80	„	94	0,026
83	„	90	0,040	94	„	95	0,024
93	„	98	0,054	95	„	100	0,002
98	„	100	0,047	100	„	110	0,008
100	„	110	0,119	110	„	111	0,003
111	„	114	0,030	111	„	116	0,001
114	„	115	0,021	122	„	125	0,008
120	„	127	0,03	125	„	128	0,007
127	„	130	0,086	128	„	130	0,054
131	„	133	0,062	132	„	136	0,060
133	„	140	0,074	151	„	155	0,016
143	„	150	0,046	155	„	158	0,090
152	„	160	0,076	158	„	165	0,093
160	„	163	0,11	165	„	172	0,130
163	„	170	0,093	172	„	178	0,030
172	„	182	0,11	178	„	186	0,110
182	„	190	0,047	186	„	194	0,10
190	„	194	0,045	194	„	202	0,16
194	„	199	0,275				
199	„	200	0,11				

Als wir die Proben 3 und 4 zur Untersuchung erhielten, machte man uns keinerlei Angaben über die Ergebnisse der geologischen Aus-

wertung der Bohrprofile. Die großen Gegensätze der Tone 3 und 4 widersprechen sehr den Erfahrungen, die wir bisher gemacht hatten, der großen Übereinstimmung von Proben aus so entfernten Gebieten wie Mureck und Nikolsburg (Abb. 3), daß wir uns noch vor der Analyse von 5 und 6 an den die Bohrungen leitenden Geologen Prof. Dr. *L. Kölbl* wandten,

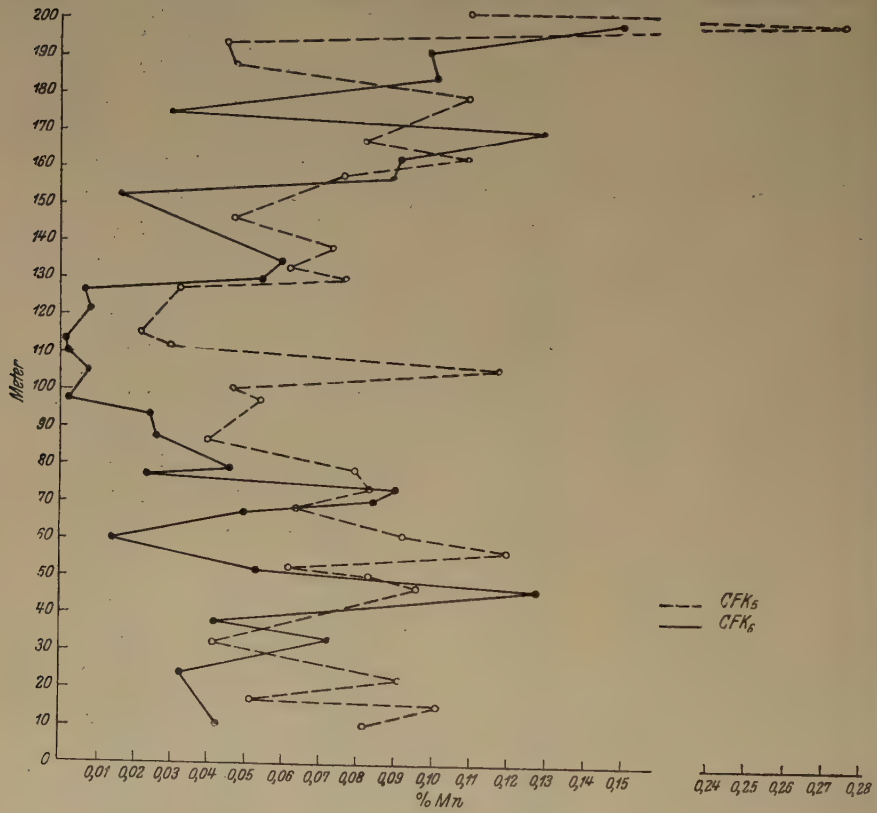


Abb. 6.

der höchst erfreut über diese Unstimmigkeit uns mitteilen konnte, daß zwischen den Proben 3, 5 und 6 einerseits und der Probe 4 anderseits ein Sprung liege, der aus den Bohrprofilen sehr deutlich ersichtlich sei, ein Sprung, der so beschaffen sei, daß eine Übereinstimmung im Chemismus von 4 mit den anderen Proben äußerst unwahrscheinlich sei, daß somit der große Unterschied von 3 und 4 vollauf gerechtfertigt sei. Es wäre aber anzunehmen, daß das Ergebnis bei den Proben 5 und 6 mit 3 vergleichbar wäre. Bei Probe 5 trifft dies ohneweiters zu. Auch hier gibt es vier deutlich erkennbare Maxima, wenn sie auch nicht so klar hervortreten wie bei Probe 3. Drei von diesen vier Maxima entsprechen

den Manganhöchstwerten von Probe 3, das der vierten ist bedeutend höher und deutet darauf hin, daß die Bohrung in diesem Abschnitt eine lokale Mangananreicherung durchfahren habe. Die gegenseitige Lage der Maxima erscheint etwas verschoben, was in der Bodenbeschaffenheit begründet sein kann und außerdem auch davon beeinflußt sein kann, daß die Bohrintervalle niemals den absolut gleichen Horizont treffen. Probe 6 gleicht mit ihren vier Maxima in den oberen und unteren Teilen vollkommen 3 und 5, hat aber ein völlig abweichendes, an Mangan armes, zum Teil manganfreies Mittelstück, für das wir bislang keine Erklärung zu geben vermögen.

Wir gedenken zu gegebener Zeit diese Untersuchungen fortzusetzen und noch andere Bohrgebiete in den Bereich unserer Studien zu ziehen und hoffen dabei auf weitere Unterstützung der Erdölgeologen.

Es sei an dieser Stelle Herrn Professor *Friedrich Hecht* für die Benützung seines Institutes zur Ausarbeitung der Analysen und für wertvolle Hinweise, sowie Frau Ing. *Elfriede Schindler* und Frau *Bertha Barber* für die unermüdliche Arbeit bei der Durchführung der Mn-Bestimmungen gedankt.

Über Versuche zur Dehydrierung organischer Substanzen mit Schwefel.

Von

F. Wessely und **F. Grill.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 3. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Zur Konstitutionsaufklärung gewisser organischer Stoffe hat sich die Dehydrierung als unentbehrlich erwiesen. Bekanntlich kann diese Reaktion nach zwei Arten durchgeführt werden:

1. auf katalytischem Wege, wobei Platinmetalle, vor allem Palladium, wirksam sind und der Wasserstoff als solcher entweicht, und

2. durch Erhitzen der Substanz mit Schwefel oder Selen; dabei entstehen als flüchtige Reaktionsprodukte Schwefel- bzw. Selenwasserstoff.

Andere ältere Methoden zur Dehydrierung treten gegen diese Methoden in ihrer Verwendbarkeit stark zurück. Eine Zusammenfassung der Arbeiten über die Dehydrierung ist in letzter Zeit von *Pl. A. Plattner*[1] erschienen.

Bei der Verwendung von Schwefel und Selen als Dehydrierungsmittel fallen bestimmte Nachteile ins Gewicht:

1. arbeitet man meistens in einem heterogenen System, da sich die beiden Dehydrierungsmittel häufig nicht oder nur schwer in der zu dehydrierenden Substanz lösen;

2. muß man häufig bei schwerer dehydrierbaren Substanzen bei einer über dem Siedepunkt des betreffenden Stoffes liegenden Temperatur arbeiten. Die Reaktion gelingt dann nur durch Erhitzen im Einschlußrohr, wobei der entstehende hohe Druck zu Komplikationen (Platzen des Reaktionsgefäßes) führt.

Die Geschwindigkeit der Dehydrierung im heterogenen System läßt sich in manchen Fällen durch Verbesserung der Durchmischung erhöhen,

[1] *Pl. A. Plattner*, Chemie **55**, 131, 154 (1942).

so durch Rühren, durch Zusatz eines tiefer siedenden Lösungsmittels oder durch Verringerung des Druckes, wodurch der Siedepunkt der zu dehydrierenden Substanz herabgesetzt wird. Die beiden zuletzt genannten Methoden können natürlich nur dann Anwendung finden, wenn die Substanz bei den niedrigen Temperaturen dehydrierbar ist.

Vorteilhafter ist die Verwendung von höher siedenden Lösungsmitteln. So wurde Naphthalin zur Schwefeldehydrierung von Cyclohexanon[2] und von 1-Keto-1, 2, 3, 4-tetrahydrophenanthren,[3] Acetanilid zur Selenhydrierung von Cholesterin und Ergosterin[4 5] als Lösungsmittel verwendet. In den genannten Arbeiten finden sich aber keine quantitativen Angaben, wie weit die Verwendung des Lösungsmittels die Dehydrierung begünstigt und das Dehydrierungsmittel löslich ist.

Einen Weg, in homogener Phase Dehydrierungen durchzuführen, beschritten *J. J. Ritter* und *E. D. Sharpe*,[6] die zur Dehydrierung Diisoamyldisulfid an Stelle von Schwefel benützten. Dieser Stoff löst die zu dehydrierende Substanz und wird durch Wasserstoffaufnahme in das tiefer siedende Isoamylmercaptan übergeführt, das aus der Reaktionsmischung entfernt wird. So wurde z. B. Tetralin und Jonon dehydriert.

Diese an sich bestechende Methode ist aber nicht universell anwendbar. Eigene Versuche ergaben in Bestätigung der Ergebnisse von *Ritter* und *Sharpe*, daß mit dem oben erwähnten Disulfid Tetralin glatt zu Naphthalin zu dehydrieren ist. Aber schon das Dekalin läßt sich, wie wir gefunden haben, nicht mehr in Reaktion bringen. Wir planten deshalb Dehydrierungsversuche mit anderen Disulfiden; es sollte einerseits versucht werden, durch Variation des Restes *R* der Disulfide R—S—S—R solche Verbindungen höheren Siedepunktes zu erhalten, andererseits hofften wir, unter den Disulfiden stärkere Dehydrierungsmittel aufzufinden. Die Ungunst der Zeit verhinderte die Durchführung ausführlicher Untersuchungen. Wir haben nur festgestellt, daß das Diphenyldisulfid, obgleich es um 100° höher siedet als das Diisoamyldisulfid, nicht einmal mehr zur Dehydrierung von Tetralin befähigt ist. Das Diphenyldisulfid ist also ein viel schwächeres Dehydrierungsmittel als das Diisoamyldisulfid oder mit anderen Worten, das Phenylmercaptan ist ein stärkeres Reduktionsmittel als das Diisoamylmercaptan. Das zeigt sich schon darin, daß sich das Thiophenol wesentlich leichter zum Disulfid oxydieren läßt als das Diisoamylmercaptan. Bei ersterem genügt zur Überführung in das Di-

---

[2] *G. Darzens* und *G. Levy*, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. **194**, 181 (1932).
[3] *E. Mosettig* und *H. M. Duvall*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 367 (1937).
[4] *O. Diels* und *H. J. Stephan*, Liebigs Ann. Chem. **527**, 279 (1937).
[5] In einer Doktorarbeit aus dem Laboratorium von *Diels* (1935), die uns gegenwärtig leider nicht zugänglich ist, wird von *E. Cluk* über die Technik der Selendehydrierung in hochsiedenden Lösungsmitteln berichtet.
[6] J. Amer. chem. Soc. **59**, 2351 (1937).

sulfid schon Oxydation mit Luftsauerstoff, bei letzterem muß mit Wasserstoffsuperoxyd gearbeitet werden. Wir haben versucht, mit Hilfe der polarographischen Methode quantitative Vorhersagen über das Verhalten verschiedener Disulfide zu gewinnen, bisher können wir aber noch nicht über befriedigende Ergebnisse berichten. Nach unseren Erfahrungen dürfte es aber sicher sein, daß Disulfide allein nur bei leicht dehydrierbaren Substanzen anwendbar sind. Vielleicht lassen sich diese Verbindungen aber zu selektiven Dehydrierungen organischer Stoffe und umgekehrt Mercaptane zur selektiven Hydrierung verwenden.

Bei schwerer dehydrierbaren Substanzen wird man mit Schwefel oder Selen als Dehydrierungsmittel arbeiten müssen. Es erscheint aber erwünscht, ihre Wirkung durch ein Lösungsmittel zu unterstützen. Es lassen sich von der Verwendung eines solchen bestimmte Vorteile erwarten:

1. Durch das Arbeiten im homogenen System wird bei gleichbleibender Dehydrierungstemperatur eine Verringerung der Reaktionszeit zu erwarten sein. Dadurch wird erreicht, daß Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt nicht so lange der Einwirkung des Dehydrierungsmittels ausgesetzt bleiben muß.

2. Es erscheint prinzipiell möglich, selektive Dehydrierungen durchzuführen. Die berechnete Menge des Dehydrierungsmittels kann von vornherein zugesetzt werden. Es sind freilich nur dann partielle Dehydrierungsprodukte zu erwarten, wenn diese nicht selbst leichter dehydrierbar sind als das Ausgangsmaterial.

3. Die Dehydrierung tiefer siedender Stoffe wird bei Verwendung höher siedender Lösungsmittel technisch leichter durchführbar.

Endlich haben wir auch daran gedacht, Stoffe als Lösungsmittel für die Dehydrierung zu verwenden, die sich beim Erhitzen unter Schwefelabscheidung zersetzen. Es schien möglich, daß dieser „*nascente*" Schwefel die Dehydrierung begünstigen würde.

Als Lösungsmittel für die Dehydrierung mit Schwefel haben wir schwefelhaltige Stoffe untersucht, und die Ergebnisse der zu berichtenden Versuche vorwegnehmend, hat sich tatsächlich gezeigt, daß solche Verbindungen unter bestimmten Umständen auf die Dehydrierung begünstigend wirken.

Als Testsubstanzen wurden Tetralin und Dekalin gewählt. An Schwefel wurde die für die Dehydrierung zu Naphthalin berechnete Menge einmal ohne, ein andermal mit einem Lösungsmittel eingesetzt. Das Ausmaß der Dehydrierung wurde durch die in einer bestimmten Zeit, 2 Stunden, gebildete Schwefelwasserstoffmenge festgestellt. Alle näheren Angaben finden sich im experimentellen Teil.

Zur Klärung der Frage, ob die aufgefangene Schwefelwasserstoffmenge ein Maß für die tatsächlich stattgefundene Dehydrierung ist, wurden folgende Versuche und Überlegungen angestellt:

1. Jedes der verwendeten Lösungsmittel wurde vor Einsetzen bei der Dehydrierung mit Schwefel zum Sieden erhitzt und geprüft, ob Schwefelwasserstoff entwickelt wurde; es war dies bei keinem der angewendeten Lösungsmittel der Fall.

2. Naphthalin, das bei den Dehydrierungen von Tetralin und Dekalin als eines der Reaktionsprodukte entsteht, wurde mit Schwefel längere Zeit auf 200° erhitzt; auch hier trat keine Schwefelwasserstoffentwicklung ein.

3. Zu Beginn der Arbeiten wurde durch die kalte Apparatur 2 Stunden lang Stickstoff und 1 Stunde lang Luft geleitet, entsprechend den später angewendeten Versuchsbedingungen. Das Absorptionsrohr zeigte dabei keine Gewichtszunahme.

4. Sämtliche an Dekalin und Tetralin gefundenen Schwefelwasserstoffwerte liegen auch bei Verwendung von überschüssigem Schwefel unter 100%. Beim Tetralin müßte aber infolge der leichteren Dehydrierbarkeit bei Temperaturen um 200° ein über 100% liegender Schwefelwasserstoffwert gefunden werden, wenn Schwefelwasserstoff durch Sekundärreaktionen gebildet würde.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle (S. 286) zusammengefaßt; die angeführten Zahlen bedeuten die gefundenen Schwefelwasserstoffmengen in Prozenten des theoretisch möglichen Wertes.

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse beim Tetralin, so zeigt sich bei Temperaturen, welche unter oder knapp bei seinem Siedepunkt liegen (besonders bei 170°), daß der Zusatz des Lösungsmittels sehr stark beschleunigend wirkt. Der Vergleich bei höheren Badtemperaturen (oberhalb 210°) ist nicht mehr sinnvoll, da die Temperatur im Reaktionskolben, wenn die Dehydrierung ohne Lösungsmittel durchgeführt wird, wesentlich tiefer liegt als bei Verwendung der Lösungsmittel. Es sind weitere exakte Versuche geplant, die auch solche Vergleiche und die genaue Feststellung der Dehydrierungsgeschwindigkeit erlauben sollen.

Beim Dekalin finden wir bei tieferen Badtemperaturen, bis 210°, bei Verwendung verschiedener Schwefellösungsmittel, ebenfalls eine deutliche beschleunigende Wirkung der Lösungsmittel wenn auch deren Ausmaß nicht so groß ist wie beim Tetralin; die beobachteten Effekte liegen aber deutlich außerhalb der Fehlergrenzen und sind bei verschiedenen Lösungsmitteln sehr ähnlich. Auch hier werden weitere Versuche die bestehenden Lücken ausfüllen müssen.

Präparative Versuche bestätigten die Richtigkeit der quantitativen Versuche. Bei der Dehydrierung von Dekalin mit Schwefel allein und mit Diphenylsulfid als Lösungsmittel, beide Versuche bei 230° Badtemperatur während 4 Stunden durchgeführt, konnte nur bei Verwendung des Lösungsmittels eine größere Menge Naphthalin durch Destillation abgetrennt werden.

a) Dehydrierung von Tetralin (Sp. 207°).

Lösungsmittel	Badtemperatur			
	170°	210°	250° †	290° †
Ohne	1,43, 1,62	54,3, 53,8 53,7	86,4, 85,2	95,3, 96,7
Diphenylsulfid (Sp. 296°)	35,4, 34,0 34,9	63,5, 64,1 62,9	98,7, 100	100,6, 99,7 97,4

b) Dehydrierung von Dekalin (Sp. 190°).

Lösungsmittel	Badtemperatur			
	170°	210°	250° †	290° †
Ohne	0,42, 0,45, 0,32	0,75, 0,92, 1,03	2,88, 2,61, 2,69	8,44, 8,18
Diphenylsulfid (Sp. 296°)	1,95, 2,24* 2,12, 2,07	3,57, 3,81, 3,45**	12,51*** 12,56	34,42 34,00****
Dinaphthylsulfid (Sp. ~ 290°)	1,12, 1,24 1,09	3,16, 3,24, 3,31	9,81, 10,24, 9,73	29,0, 28,54 28,69
Diisoamylsulfid (Sp. 215°)	1,53, 1,28, 1,33	4,85, 4,47, 4,80	††)	††)

Anmerkungen zur Tabelle:

† Die Schwefelwasserstoffwerte, die ohne Lösungsmittel bei Badtemperaturen über 210° erhalten wurden, können natürlich nicht unmittelbar mit den Ergebnissen verglichen werden, die unter Verwendung eines Lösungsmittels mit hohem Siedepunkt erhalten werden.

†† Von einer weiteren Steigerung der Badtemperatur wurde in Hinblick auf den niedrigen Siedepunkt des Sulfides abgesehen.

* Temperatur des Reaktionsgemisches: 165°.

** Temperatur des Reaktionsgemisches: 205°.

*** Temperatur des Reaktionsgemisches: 227°.

**** Temperatur des Reaktionsgemisches: 253°.

Die Beschleunigung der Dehydrierung bei Verwendung der schwefelhaltigen Lösungsmittel ist aber allem Anschein nach nicht allein durch die Schaffung eines homogenen Systems zu erklären, denn der Schwefel löst sich auch ziemlich gut in Tetralin und Dekalin allein. So haben wir für 1 g Dekalin bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Löslichkeiten für Schwefel festgestellt:

Temperatur	24°	100°	194°
Menge gelöster Schwefel	0,0053 g	0,1435 g	0,8552 g

Die bei der Siedetemperatur des Dekalins gelöste Schwefelmenge beträgt also 74% der zur Dehydrierung erforderlichen Menge.

Die Versuche, die Wirkungsweise der schwefelhaltigen Lösungsmittel aufzuklären, stehen erst am Anfang, und das im folgenden Mitgeteilte hat daher vorläufigen Charakter.

Bei dem Versuch, die Molekulargröße des Schwefels im Diisoamylsulfid nach der ebullioskopischen Methode zu bestimmen, sind wir eigentümlichen Verhältnissen begegnet. Es wurde mit dem genannten Sulfid gearbeitet, weil es einen niedrigeren Siedepunkt zeigt, sich aber sonst bei einer Dehydrierung wie das Diphenylsulfid verhält. Nach Zufügen von Schwefel zum kochenden Sulfid trat zunächst erwartungsgemäß eine Erhöhung des Kochpunktes ein; das Maximum entspricht ungefähr einer Molekelgröße S_8. Dieselbe Molekelgröße fanden wir auch für die Lösung von Schwefel in Dekalin. Während aber in diesem Lösungsmittel der Kochpunkt nach dem Zufügen des Schwefels konstant bleibt, sinkt der Siedepunkt der Lösung von Schwefel in Diisoamylsulfid mit der Zeit ab; dieses Absinken des Siedepunktes ist in mehreren Versuchen immer reproduzierbar gewesen. Wir können aber gegenwärtig noch keine genauen Angaben über die endgültige Lage des Kochpunktes einer Lösung von Schwefel in dem untersuchten Lösungsmittel machen, da die durch den hohen Siedepunkt der von uns verwendeten Sulfide bedingten experimentellen Schwierigkeiten von uns unter den gegebenen Verhältnissen noch nicht überwunden werden konnten. Die experimentelle Lösung dieser Frage wird aber von Interesse für die Beantwortung der Frage nach der Ursache der beschleunigenden Wirkung der genannten Lösungsmittel bei der Dehydrierung sein.

Auch sonst sind Veränderungen im Laufe des Erhitzens von Schwefel mit dem Lösungsmittel zu beobachten. Es tritt eine immer deutlicher werdende Gelbfärbung des zunächst farblosen Diisoamylsulfides ein. Ähnliches beobachtet man auch bei einer Lösung von Schwefel in Diisoamyldisulfid. Erhitzt man Schwefel mit Diisoamylsulfid nur kürzere Zeit, so färbt sich die Lösung nur ganz schwach weingelb und bei gleicher Schwefelmenge scheidet sich aus kürzer erhitzten Lösungen beim Erkalten wesentlich mehr Schwefel ab als aus länger erhitzten Lösungen. Es tritt also zweifellos nicht allein eine physikalische Lösung des Schwefels im angewendeten Sulfid ein. Das zeigt sich vor allem darin, daß auch nur ein Teil des in der erkalteten Lösung befindlichen Schwefels durch Alkali extrahierbar ist. Bei Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff hingegen gelingt es ohne weiteres, die gesamte Menge des Schwefels mit Alkali zu extrahieren. Die mit Alkali ausgeschüttelte gelbe Lösung des Schwefels in Diisoamylsulfid ändert ihre Farbe nicht. An dieser Lösung wurden noch folgende Beobachtungen gemacht:

1. Ist die mit Alkali ausgeschüttelte Lösung noch imstande, Tetralin zu dehydrieren;

2. entsteht beim Schütteln mit Quecksilber schwarzes Quecksilbersulfid. Nach dieser Behandlung vermag das nur mehr schwach gelb gefärbte Reaktionsprodukt Tetralin nicht mehr zu dehydrieren.

Wir versuchen zunächst, diese Beobachtungen wie folgt zu erklären:

Aus dem Diisoamylsulfid bilden sich bis zu einem bestimmten Prozentsatz Polysulfide nach der Gleichung

$$R — S — R + n\,S \rightleftarrows R — (S_{n+1}) — R,$$

die immer wieder zerfallen. Es ist verständlich, daß sich der im Verlauf der Reaktion umgesetzte Schwefel in seiner Reaktionsfähigkeit vom rein physikalisch gelösten unterscheiden wird. Mit der Annahme, daß es Polysulfide sind, deren Zerfall unter der Abscheidung von „*nascentem*" Schwefel die Dehydrierung begünstigen könnte, stehen folgende Versuchsergebnisse im Einklang: Es wurde die dehydrierende Wirkung von organischen Tetrasulfiden, $R \cdot S_4 \cdot R$, auf Dekalin untersucht. Die Tetrasulfide sollen nach älteren Literaturangaben beim Erhitzen auf höhere Temperaturen vor allem in Schwefel und organische Disulfide zerfallen. Von den drei von uns untersuchten Tetrasulfiden — Di-n-butyl-tetrasulfid, Diisoamyltetrasulfid und Diphenyltetrasulfid — ließ sich nur das letztere durch Destillation reinigen; entgegen den Literaturangaben kristallisierte es und zeigte einen Schmelzpunkt von 112°. Die anderen Tetrasulfide[7] zersetzten sich bei der Destillation und gaben schon beim Erhitzen flüchtige, mit Schwefelwasserstoff zusammen durch Natronkalk absorbierbare Bestandteile ab. Sie konnten daher auch nicht zu quantitativen Messungen benützt werden, aber qualitativ durchgeführte Dehydrierungen von Dekalin mit Di-n-butyltetrasulfid und Diisoamyltetrasulfid ergaben schon ohne Zugabe von Schwefel starke Schwefelwasserstoffentwicklung und eine gute Naphthalinausbeute.

Das kristallisierte Diphenyltetrasulfid zersetzt sich beim Erhitzen ohne Abgabe flüchtiger Substanz. Es konnte somit zu quantitativen Messungen des abgespaltenen Schwefelwasserstoffes herangezogen werden. Bei den mit diesem Stoff durchgeführten Dehydrierungen wurde kein Schwefel zugesetzt, sondern so viel Tetrasulfid, daß die bei der Zersetzung des Tetrasulfides in Disulfid und Schwefel frei werdende Schwefelmenge zur quantitativen Dehydrierung des Dekalins ausreichte.

Umsetzung von Dekalin mit Diphenyltetrasulfid.

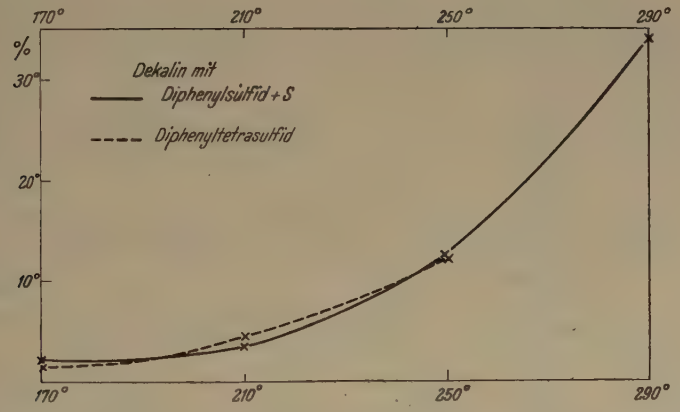
Badtemperatur	170°	210°	250°
Abgegebener H_2S in Prozent d. Th.	1,6, 1,2, 1,3	4,7, 4,9, 4,3	12,2, 11,7, 12,2

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde neben Naphthalin und unverändertem Dekalin das Vorhandensein reichlicher Mengen von Diphenyldisulfid festgestellt, das durch Zersetzung des Diphenyltetra-

[7] Die Charakterisierung der meisten organischen Polysulfide ist überhaupt ungenügend. Auch hier müßten ausgedehntere präparative Versuche einsetzen. Ebenso sind ihre Zerfallsreaktionen noch nicht genau untersucht.

sulfides entstanden war. Die obigen Werte und die Abb. 1 zeigen, daß das Diphenyltetrasulfid genau so wirkt wie Schwefel in Diphenylsulfid. Die Reaktionsfähigkeit des in Diphenylsulfid gelösten Schwefels und die des vom Diphenyltetrasulfid abgespaltenen Schwefels scheint also gleich zu sein.

Wir haben noch die Dehydrierung einer kleinen Anzahl von weiteren Stoffen untersucht, um festzustellen, ob sich auch bei anderen Verbindungen die von uns für das Tetralin und Dekalin gefundene günstige Wirkung der schwefelhaltigen Lösungsmittel zeigt.



Die Dehydrierung von Cyclohexanol und Cyclohexan, die mit Schwefel allein nicht gelingt, konnte auch bei Verwendung von Diphenylsulfid als Lösungsmittel nicht erzwungen werden.

Das 1,1-Dimethyltetralin, das der Dehydrierung mit Schwefel bei gewöhnlichem Druck nicht zugänglich ist,[8] konnte mit Diphenylsulfid als Lösungsmittel glatt in 1-Methylnaphthalin übergeführt werden. Nach der Menge des abgespaltenen Schwefelwasserstoffes wurden nach zweistündigem Erhitzen auf 210° 24,4% des Tetralinderivates dehydriert.

Weiterhin haben wir noch die Dehydrierung des ac-β-Tetralols und des β-Dekalols (Isomerengemisch cis und trans) ohne und mit Diphenylsulfid als Lösungsmittel untersucht. Bei diesen Substanzen ist es nicht möglich, aus der entwickelten Schwefelwasserstoffmenge Schlüsse auf das Ausmaß der Dehydrierung zu ziehen; es werden nämlich besonders bei höheren Temperaturen größere Mengen Schwefelwasserstoff entwickelt als theoretisch möglich. Diese Unstimmigkeit erklärt sich dadurch, daß auch β-Naphthol, eines der Dehydrierungsprodukte der untersuchten

[8] *M. T. Bogert, D. Davidson* und *P. M. Apfelbaum*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 959 (1934).

Stoffe, beim Erhitzen mit Schwefel reichlich Schwefelwasserstoff bildet. Bei der Untersuchung der zuletzt genannten Substanzen mußten daher die Reaktionsprodukte aufgearbeitet und die gebildeten Substanzen durch Wägung bestimmt werden. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse. Es wurde immer 2 Stunden erhitzt und an Schwefel das $1^1/_2$fache der berechneten Menge eingesetzt.

a) ac-β-Tetralol ohne Lösungsmittel (Sp. 265°).

	Dehydrierungsprodukte berechnet aus der H_2S-Menge %	Aufgearbeitet		Zusammen %	Quotient Naphthalin / β-Naphthol
		β-Naphthol %	Naphthalin %		
170°	16,7	11,7	3,5	15,2	0,299
210°	59,2	15,5	6,8	22,3	0,438
250°	120,5	21,0	51,1	72,1	2,43
290°	139,0	18,5	57,9	76,4	3,13

b) *ac*-β-Tetralol mit Diphenylsulfid als Lösungsmittel.

	Dehydrierungsprodukte, berechnet aus der H_2S-Menge %	Aufgearbeitet		Zusammen %	Quotient Naphthalin / β-Naphthol
		Naphthol %	Naphthalin %		
170°	26,8	13,8	8,7	22,5	0,631
210°	56,6	22,4	19,3	41,7	0,861
250°	103,8	30,4	52,8	83,2	1,739
290°	118,8	31,0	60,4	91,4	1,950

c) β-Dekalol (Sp. 240°) (Isomerengemisch) ohne Lösungsmittel.

	Dehydrierungsprodukte, berechnet aus der H_2S-Menge %	Aufgearbeitet		Zusammen %	Quotient Naphthalin / β-Naphthol
		Naphthol %	Naphthalin %		
170°	2,4	1,4	0,7	2,1	0,5
210°	8,3	3,1	3,7	6,8	1,19
250°	52,5	9,7	21,7	31,4	2,24

d) β-Dekalol (Isomerengemisch) mit Diphenylsulfid als Lösungsmittel:

	Dehydrierungsprodukte, berechnet aus der H_2S-Menge %	Aufgearbeitet		Zusammen %	Quotient Naphthalin / β-Naphthol
		Naphthol %	Naphthalin %		
170°	3,8	2,6	0,8	3,4	0,31
210°	9,3	4,8	4,0	8,8	0,83
250°	42,3	13,6	24,1	37,7	1,77
290°	93,7	19,2	48,6	67,8	2,54

Bei den Versuchen mit ac-β-Tetralol und β-Dekalol findet sich unter den Reaktionsprodukten auch Naphthalin, dessen Menge bei höheren Temperaturen stark auf Kosten des β-Naphthols ansteigt. Die Entstehung des Naphthalins ist durch eine bei der Dehydrierung erfolgende Wasserabspaltung zu erklären; daß die Menge des β-Naphthols weniger stark ansteigt, erklärt sich, wie schon oben angeführt, durch eine Sekundärreaktion zwischen Schwefel und β-Naphthol, bei der Schwefelwasserstoff entsteht und β-Naphthol verändert wird.

Aber auch hier wirkt das Lösungsmittel günstig: einerseits ist die Gesamtmenge der Dehydrierungsprodukte größer, andererseits ist bei Verwendung von Diphenylsulfid als Lösungsmittel im Reaktionsprodukt mehr β-Naphthol enthalten, wie aus dem in der Tabelle angeführten Verhältnis zwischen Naphthalin und β-Naphthol zu entnehmen ist. Das Diphenylsulfid wirkt schützend auf einmal gebildetes β-Naphthol.

Die Versuche über die Dehydrierung mit Schwefel werden fortgesetzt. Da dieser aber in vielen Fällen zu energisch wirkt, haben wir auch entsprechende Untersuchungen mit Selen begonnen, bei welchen bereits erfolgversprechende Ergebnisse erhalten wurden.

Experimenteller Teil.

Darstellung der benutzten Substanzen.

Diisoamyldisulfid wurde durch Oxydation des Isoamylmercaptans mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig nach der Methode von *J. J. Ritter* und *E. D. Sharpe*[8] gewonnen.

Das *Diphenyldisulfid* sollte zunächst aus Diphenylsulfid durch Kochen mit Schwefel[9] dargestellt werden. Diese Methode erwies sich als ungangbar, denn selbst nach tagelangem Kochen hatte sich kein Diphenylsulfid mit Schwefel umgesetzt. Es wurde deshalb das Diphenyldisulfid durch Erhitzen von Thiophenol im Luftstrom in ammoniakalischer Lösung hergestellt.

Das *Diisoamylsulfid* wurde zuerst aus Isoamylbromid und Natriumsulfid in alkoholischer Lösung gewonnen. In wässeriger Lösung ließ sich diese Reaktion erst nach Zugabe eines geeigneten Emulgators *(Lamepon*[10]*)* durchführen.

Diphenylsulfid ließ sich durch *Friedel-Crafts*-Reaktion aus Schwefelchlorür und Benzol darstellen.[11]

Das *Dinaphthylsulfid* wurde analog aus Naphthalin hergestellt. Der Reaktionsverlauf war aber hier nicht so glatt wie beim Diphenylsulfid. Das Rohprodukt mußte durch mehrmaliges Destillieren im Vakuum und

---

[9] *F. Krafft* und *W. Vorster*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2815 (1893).

[10] Die Verwendung von Emulgatoren wird bei wissenschaftlichen Arbeiten meist zu wenig beachtet.

[11] *I. Boeseken*, Rec. Trav. chim. Pays-bas **24**, 209 (1905).

anschließendes Umlösen aus Äther-Petroläther unter Druck gereinigt werden. Die Ausbeute war gering. Die Substanz stellt höchstwahrscheinlich ein Gemisch von Isomeren (α- und β-) dar.

35,2 mg Subst. 28,4 mg $BaSO_4$.
$C_{10}H_{14}S$ S, Ber. 11,2 Gef. 11,1.

Diphenyltetrasulfid wurde nach den Literaturangaben[12] durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf Thiophenol gewonnen. Bei der Destillation unter 0,3 Torr ging bei einer Badtemperatur von 130 bis 135° ein farbloses Öl über, das nach Anreiben mit Petroläther kristallisierte. Mehrmaliges Umlösen aus Äther-Petroläther führte zu weißen Nadeln, die bei 112° schmolzen.

95,3 mg Subst. 308,3 mg $BaSO_4$.
$C_{12}H_{10}S_4$ S, Ber. 45,4 Gef. 44,8.

Zur Methodik der quantitativen Verfolgung der Dehydrierung.

Die Dehydrierungen wurden im Stickstoffstrom durchgeführt, der mit 30%iger Kalilauge gewaschen, dann durch Silicagel getrocknet wurde. Die Reaktion wurde in einer Schliffapparatur durchgeführt und das entweichende Gas zunächst durch ein mit Paraffinöl gefülltes U-Rohr geleitet, um etwa nicht kondensierte organische Bestandteile zu entfernen. Durch Kontrollversuche war festgestellt worden, daß das verwendete Paraffinöl zwar Schwefelwasserstoff absorbiert, diesen aber bei genügend langem Durchleiten von Luft wieder vollständig abgibt. Auf das Paraffinöl folgte ein mit feinkörnigem Chlorcalcium gefülltes U-Rohr, dessen Inhalt ebenso wie das Paraffinöl mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit Stickstoff gespült worden war. Als eigentliches Absorptionsgefäß diente ein zur Hälfte mit Natronkalk, zur anderen Hälfte mit Blaugel gefülltes U-Rohr; die Absorption von Schwefelwasserstoff an Natronasbest erfolgt hingegen auch nach Befeuchten nicht vollständig. Nach rückwärts war die ganze Apparatur durch ein mit Blaugel beschicktes U-Rohr abgeschlossen. Die Geschwindigkeit des durchgeleiteten Gasstromes betrug etwa zwei Blasen in 3 Sekunden. Vor Beginn jedes Dehydrierungsversuches wurden 200 ccm Stickstoff durchgeblasen, um die Luft aus der Apparatur zu verdrängen, dann erst wurde das Absorptionsgefäß angeschlossen und das Reaktionsgefäß mit einem Salzbad auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Temperaturkonstanz von $\pm 5°$ wurde mittels eines Kontaktthermometers gewährleistet. Nach zweistündigem Erhitzen wurde das Bad entfernt und das Kölbchen unter ständigem Durchleiten von Stickstoff erkalten gelassen. Für eine Bestimmung wurden 0,3 g Substanz eingesetzt. Die angegebenen Werte sind das Ergebnis von Parallelbestimmungen.

[12] *R. Otto*, J. prakt. Chem. **37**, 210 (1888).

Die Bedeutung der Spurenelemente in der geochemischen Forschung.

Von

H. Haberlandt.

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 6. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Ein verhältnismäßig junger Wissenschaftszweig, die Geochemie, hat in den letzten 20 Jahren neues Licht über das Vorkommen und über die Bedeutung der selteneren Elemente gebracht. Die vielfach in ausländischen Fachzeitschriften erschienene, weit verstreute Literatur über diesen Gegenstand soll im folgenden in zusammenhängender Weise dargestellt werden, ohne daß eine Vollständigkeit erzielt werden kann, da uns leider das ausländische Schrifttum der letzten Jahre nur sehr unvollständig zugänglich ist. Trotzdem rechtfertigt die Wichtigkeit der bisher eingelaufenen Arbeiten eine vorläufige Zusammenfassung, wobei auch eigene Forschungen sinngemäß verwertet werden konnten.

Die moderne Entwicklung der physikalischen Analysenmethoden hat die qualitative und quantitative Erfassung der Spurenelemente in größtem Umfang ermöglicht. Insbesondere der Ausbau der Spektralanalyse für quantitative Bestimmungen führte zur Erkenntnis der Verteilung vieler Spurenelemente, wie seltene Erden, Gallium, Germanium, Indium, Edelmetalle und Alkalimetalle. Es ist vor allem das Verdienst des großen norwegischen Geochemikers *V. M. Goldschmidt*[1], auf diesem Gebiet Pionier-

[1] *V. M. Goldschmidt*, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, I bis IX. Norske Vid. Selsk. Skrift. Math.-Naturwiss. Kl. Oslo 1923 bis 1938. Im Band IX liegen die letzten Ergebnisse der quantitativen Nachweise vor. — *V. M. Goldschmidt* und Mitarbeiter, Verschiedene Arbeiten in den Nachrichten der Gesellschaft zu Göttingen in den Jahren 1930 bis 1937. — *V. M. Goldschmidt*, Drei Vorträge über Geochemie. Geol. Fören. Stockholm Förh. **56**, 385 (1934). — Derselbe: The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks. J. chem. Soc. (London) **1937**, 655. — Siehe auch: *V. M. Goldschmidt*, Spektralanalysens anvendelse i mineralogi geokjemie og metallurgi. Tidskrift f. Kjemie og Bergvesen **5**, 3 (1939). — Ferner: Berücksichtigung „*seltener*" Elemente bei Gesteins-Analysen. Naturwiss. **21**, 363 (1933).

arbeit geleistet zu haben. So konnten er und seine Mitarbeiter unter anderem die Verbreitung und Verteilung von Europium in verschiedenen Mineralien bestimmen, wobei sich die überraschende Tatsache ergab, daß diese seltene Erde gar nicht so selten ist, wie man früher glaubte und *Goldschmidt* selbst seine ersten Angaben darüber korrigieren mußte. Die beste Ergänzung zu den optischen-spektralanalytischen Methoden bilden die röntgenspektrographischen Untersuchungen. Hier liegen die klassischen Arbeiten von *G. v. Hevesy*[2] vor, die bekanntlich zur Entdeckung des Hafniums im Zirkon geführt haben.

Während bei der qualitativen Spektralanalyse[3] die sog. Analysenlinien, bei der Röntgenspektrographie die stärksten Linien der verschiedenen Röntgenserien für die Auswertung maßgebend sind, werden in der Fluoreszenzanalyse die im filtrierten ultravioletten Licht bei bestimmten Spurenelementen auftretenden schmalen Emissionsbanden in den Fluoreszenzspektren ausgemessen.[4] So geben gewisse seltene Erden, wie Samarium, Europium, Dysprosium, Terbium und Erbium bei manchen Mineralien (Fluorit, Apatit, Scheelit, Zirkon, Kalkspat), sofern diese Elemente im Kristallgitter gesetzmäßig eingebaut sind, Spektren mit scharfen schmalen Banden, deren Lage im gleichen Grundmaterial für die betreffende seltene Erde kennzeichnend ist und bei verschiedenem Grundmaterial eine gesetzmäßige Verschiebung je nach dem Gittertypus und der kristallchemischen Zusammensetzung der Wirtsubstanz erfährt.[5] Auch das Chromoxyd zeigt bei isomorphem Einbau in tonerdehaltigen Verbindungen scharfe, schmale Banden vorwiegend im roten Teil des Fluoreszenzspektrums (z. B. beim Rubin).[6] Das Element Uran hat die Eigentümlichkeit, als Uranylkomplex bei zahlreichen Mineralien (z. B. beim Kalkuranglimmer) eine hellgrüne Fluoreszenz im filtrierten Ultraviolett zu erregen, wobei im Fluoreszenzspektrum zahlreiche Banden in regelmäßigen Abständen voneinander auftreten. Auf diese Weise lassen sich kleinste Mengen von bestimmten Uranmineralien mit Hilfe einer Analysenquarzlampe auffinden und nach ihrer Spektrenart auch unterscheiden.[7] Von organischen Stoffen weisen manche Porphyrinkomplexverbindungen ein charakteristisches Absorptionsspektrum im

[2] *G. v. Hevesy*, Chemical Analysis by X-Rays and its Applications. 1932.

[3] *W. Gerlach*, Die chemische Emissionsspektralanalyse, 3 Teile. Leipzig. 1930 bis 1936. — Spektralanalytische Erfassung kleinster Mengen. Z. Angew. Chem. **46**, 557 (1933). Ferner: *W. Seith* und *K. Ruthardt*, Chemische Spektralanalyse, 3. Aufl. Berlin. 1944.

[4] Siehe die zusammenfassende Darstellung von *P. Pringsheim*, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Aufl. Berlin. 1928.

[5] Vgl. z. B. *N. Chatterjee*, Über die Fluoreszenzspektren der seltenen Erden in künstlichen Fluoriten. Z. Physik **113**, 96 (1939).

[6] *O. Deutschbein*, Die linienhafte Emission und Absorption der Chromphosphore, 5. Folge, Bd. 14 (1932), Nr. 7, 712.

[7] *H. Meixner*, Fluoreszenzanalytische, optische und chemische Beobachtungen an Uranmineralien. Chem. d. Erde **12**, 433 (1940).

gewöhnlichen Licht und ein eigentümliches Fluoreszenzspektrum im ultravioletten Licht auf. So auch die Galliumkomplexverbindung, die merkwürdigerweise bei Kalkspatvorkommen gefunden wurde.[8]

Alle diese qualitativen Nachweise lassen sich prinzipiell durch Photometrierung der Spektren und durch Vergleich mit Eichaufnahmen bei synthetischen Präparaten unter Berücksichtigung der störenden Beimengungen, die aus den Mineralien auf analytischem Wege abgetrennt werden müssen, zu quantitativen Bestimmungsmethoden ausbauen.

Zu den allerempfindlichsten Methoden gehören die Nachweise radioaktiver Elemente. Während die Spektralanalyse Elementspuren bis 10^{-6} g/g, in besonderen Fällen bis 10^{-10} g[9] und die Fluoreszenzanalyse solche bis 10^{-9}, bei Uran bis 10^{-11} g[10] erfassen kann, läßt sich die Empfindlichkeit des Nachweises zur Erfassung radioaktiver Elemente bis 10^{-15} g und auch noch weiter erhöhen.[11] Moderne Verstärkeranordnungen ermöglichen mit Hilfe von *Geiger*schen Zählrohren die direkte Messung der Radioaktivität von Bodenschichten, Gesteinen und Mineralien im freien Gelände.[12] Auch durch Radiographien von Gesteins- und Mineralanschliffen kann die Radioaktivität auf einfache Weise festgestellt werden.[13]

Auch künstlich aktivierte Elemente können auf die gleiche Art in geringsten Spuren sichtbar gemacht (markiert) werden, wie z. B. Mangan nach Bestrahlung der zu untersuchenden Gesteinsschliffe mit langsamen Neutronen.[14] Neben dieser hervorragenden Entwicklung physikalisch-optischer Analysenmethoden hat auch die Mikrochemie, insbesondere die österreichische Schule, in den letzten zwanzig Jahren große Fortschritte in bezug auf die qualitative und quantitative Spurensuche aufzuweisen.[15] In glücklicher Verbindung mit der Fluoreszenzanalyse konnte

---

[8] *H. Haberlandt*, Porphyrinkomplexverbindungen als färbende Einlagerungen in hydrothermalen Kalkspatkristallbildungen. Wiener Chemiker-Ztg. **47**, 80 (1944).

[9] *Van Calker*, Z. analyt. Chem. **105**, 405 (1936). (Nachweis von Quecksilber unter besonderen Bedingungen bis 10^{-10} g/g.)

[10] *Fr. Hernegger*, Anz. Akad. Wiss. Wien vom 19. 1. 1933.

[11] Nach *Paneth* beim natürlichen radioaktiven Blei.

[12] *R. v. Zwerger*, Erdölgeologische und technische Auswertungsmöglichkeiten von radioaktiven Bohrlochuntersuchungen. Oel u. Kohle **39**, 333 (1943).

[13] *H. Yagoda*, The localization of uranium and thorium minerals in polished section. Part. I. The American Mineralogist Vol. **31**, 87 (1946).

[14] *Godman* und *Picten*, Phys. Rev. **60** (1941).

[15] Siehe unter anderem: *Emich*-Festschrift, Mikrochem. *E. Haim*, Wien. 1930. — *F. Emich*, Über Mikrochemie. Z. angew. Chem. **44**, 725 (1931). — *G. Klein* und *R. Strebinger*, Fortschritte der Mikrochemie. Wien. 1928. — *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig. 1938. — *Böttger*, *Feigl* und *Nieuwenburg*, Tabellen der Reagenzien für anorganische

vor allem *M. Haitinger*[16] in Wien neue Ergebnisse in bezug auf den Nachweis von seltenen Erden und anderen Elementen erzielen. Zu den Kabinettstücken moderner Analysenkunst gehören die Goldbestimmungen von *F. Haber* und seiner Mitarbeiter[17] im Meerwasser. Die spektralanalytischen Bestimmungsmethoden, die zunächst nur für die qualitative Erfassung seltener Elemente brauchbar waren, wurden in letzter Zeit in bezug auf die quantitative Erfassung weitgehend entwickelt.[18] Die meisten Ergebnisse der quantitativen Bestimmung von seltenen Elementen in Mineralien wurden mit dieser Methode erzielt. Es ist interessant zu verfolgen, wie verhältnismäßig frühzeitig moderne Erkenntnisse von manchen Forschern vorweggenommen wurden. So haben *W. N. Hartley* und *H. Ramage* schon im Jahre 1897 Spurenelemente wie Gallium spektralanalytisch nachgewiesen und ihre Assoziation als gesetzmäßige Erscheinung aufgezeigt.[19]

Analyse. Leipzig. 1938. — *I. Th. Rosenqvist*, Determination of lead in silicate rocks. Arch. Math. Naturvidensk. **44** 183 bis 194 (1941). — *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Wien. 1940. — *G. Beck*, Mikrochemischer Nachweis von Europium in Gemischen seltener Erden. Mikrochem. **3**, 141 (1938).

[16] *M. Haitinger*, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie. Wien. 1937. — Derselbe, Fluoreszenzanalyse. Aus *D'Ans* Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 1. Teil. Berlin. 1939. — Die Fluoreszenzerscheinungen des Cers und anderer seltener Erden. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **142**, 339 (1933). — Vgl. auch die wichtigen Arbeiten von *K. Przibram*, Über die Fluoreszenz des Europiumdichlorids und über Alkalihalogenid-Europiumphosphore. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **144**, 141 (1935). — *B. Karlik* und *K. Przibram*, Über die Fluoreszenz der zweiwertigen seltenen Erden. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **146**, 209 (1937). — Betreffend den Nachweis von seltenen Erden siehe auch: Handbuch der analytischen Chemie, Bd. 3, 2. und 3. Teil. Berlin. 1942, 1944. — Bezüglich fluoreszenzanalytischer Uranbestimmung siehe *F. Hernegger*, Methoden für einen empfindlichen Urannachweis in Quellwässern und Quellsedimenten. Anz. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl. vom 19. 1. 1933.

[17] *F. Haber*, Das Gold im Meerwasser. Z. angew. Chem. **40**, 303 (1927). — *F. Haber* und *O. Jaennicke*, Gold im Meerwasser. Z. anorg. allg. Chem. **147**, 156 (1925).

[18] Siehe unter anderem: *R. Mannkopff* und *Cl. Peters*, Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen. Z. Physik **70**, 444 (1931). — *E. Preuss*, Beiträge zur spektralanalytischen Methodik. Z. angew. Mineral. **I**, 167 (1938). — *A. Gatterer* und *J. Junkes*, Die quantitative Bestimmung kleinster Mengen von Europium in Samarium. Spektrochim. Acta (Berlin) **I**, 31 (1939). — *A. Gatterer* und *V. Frodl*, Spektrochemischer Nachweis und Bestimmung der Halogene und anderer Nichtmetalle durch Anregung mit Ultrakurzwellen. Ric. spettroscop. Vol. **I**, Nr. 7. Vatikan. 1946.

[19] The wide Dissemination of some of the Rarer Elements and the Mode of their Association in Common Ores and Minerals. J. chem. Soc. (London) **71**, 533 (1897).

Im folgenden soll nun über einige besondere Untersuchungsergebnisse der geochemischen und der biochemischen Forschung berichtet werden.

Die Verteilung der Spurenelemente vollzieht sich innerhalb der Erde in großen Zügen nach *V. M. Goldschmidt* gemäß ihrer geochemischen Verwandtschaft ähnlich wie beim Metallhüttenprozeß. In einer Untersuchung von *A. Cissarz* und *H. Moritz*[20] wurde diese Elementverteilung in Schlacke, Stein und „Metallsau" bei der Verhüttung der Mansfelder Kupferschiefer aufgezeigt. Außerdem ist das Verhalten der selteneren chemischen Elemente vor allem durch die Beziehung des Kristallbaues zu den Größenverhältnissen der beteiligten Atom- oder Ionenarten geregelt. Bei der Abtrennung kristallisierter Phasen aus dem Silikatschmelzfluß werden in den Mutterlaugen und Restlösungen vor allem solche Atomarten angereichert, die entweder zu klein oder zu groß sind, um in die gewöhnlichen Minerale der Hauptkristallisation einzugehen. Es sind das einerseits kleine Atom- bzw. Ionenarten, wie Beryllium und Bor, anderseits große, wie z. B. Lanthan, Thorium oder Uran. Wie *Goldschmidt* ausdrückt, wird „*durch den Kunstgriff des Eintretens schwerer Atomarten in leichte Restmagmen und Restlösungen die Schwerkraft, die sonst zur Anreicherung schwerer Stoffe im Erdinneren hinwirkt, um ihren Erfolg betrogen*". Diese Vorgänge sind für den Menschen von großer praktischer Bedeutung, da wertvolle seltene Elemente auf diese Weise in Zonen nahe der Erdoberfläche gewonnen werden können, wie Uran und seltene Erden im Bereich der pegmatitischen und pneumatolytischen Lagerstätten. So stammt der Hauptanteil der in der Technik verwendeten seltenen Erden aus Monazitvorkommen, die in Pegmatiten gebildet wurden.

Die Verteilung der Spurenelemente innerhalb der verschiedenen Mineralien wird auf Grund kristallchemischer Gesetzmäßigkeiten vor allem gemäß Größe und Raumbedarf der Ionen bzw. der Atome geregelt. Bei ähnlichem Ionenradius ist nach *Goldschmidt* ein Einbau von Spurenelementen bei gleicher Valenz in Form der „Tarnung" möglich, während bei verschiedener Valenz der Ionen des Grundmaterials und des einzubauenden Elementes von einem „Abfangen" gesprochen werden kann.

Sowohl die Tarnung als auch das Abfangen kann zu einer gewissen Anreicherung der seltenen Elemente führen. Als klassisches Beispiel ist hier das Vorkommen von Hafnium in Zirkonen, ferner von Gallium in aluminium- und von Germanium in siliciumhaltigen Mineralien anzuführen.

Ein besonderer Fall liegt beim zweiwertigen Europium vor, das auf Grund der Ähnlichkeit seines Ionenradius in blei- bezw. strontiumhaltigen Mineralien (Pyromorphit, Uranpechblende, Feldspate mit Strontiumgehalt) getarnt ist. Abgefangen werden z. B. Scandium und Lithium in

[20] Untersuchungen über die Metallverteilung in Mansfelder Hochofenprodukten und ihre geochemische Bedeutung. Metallwirtsch., **12**, 131 (1933).

magnesiumreichen Mineralien, Niob in Titanmineralien, Thorium in Cerverbindungen und das Yttrium sowie eine Reihe von seltenen Erdmetallen, ferner das Uran in verschiedenen Calciummineralien. Abgesehen von diesen kristallchemisch bedingten Gesetzmäßigkeiten gibt es auch andere Bedingungen für den Einbau von Spurenelementen, die nach *H. Seifert*[21] auf der Bildung anomaler Mischkristalle beruhen. *Seifert* zeigt in überzeugender Weise im Falle des Vorkommens eines in minimalen Mengen, aber in ziemlich gleichmäßiger Verteilung fast überall vorhandenen Elementes, des Jods, daß hiebei Jodverbindungen in Form submikroskopischer orientierter Verwachsungen auf Grund einer Strukturanalogie in einem „*Wirtgitter*" eingebaut sind. So erklärt sich zwanglos das „*disperse*" Vorkommen dieses Elementes. Auch findet die von *I. Noddack*[22] postulierte „*Allgegenwart*" der chemischen Elemente, wonach jedes Element in jedem Minerale vorhanden sein soll und durch genügend feine Analysenmethoden nachgewiesen werden kann, durch die vorhin erwähnten Untersuchungen eine besondere Beleuchtung. Wie schon *V. M. Goldschmidt*[1] festgestellt hat, löst sich nämlich diese sogenannte Allgegenwart der Elemente, vom geochemischen Standpunkt gesehen, in bestimmte, gesetzmäßig geregelte Verteilungsweisen auf und der Begriff der Allgegenwart darf letzten Endes nur für ein technisches Produkt oder für ein Gestein, aber nicht für ein wohldefiniertes, kristallisiertes Mineral Anwendung finden, da in Kristallen eben nur jene Spurenelemente gefunden werden, deren Einbau kristallchemisch oder strukturell bedingt ist.

Bei nichtkristallisierten Mineralgelen, z. B. beim Psilomelan, liegen die Verhältnisse anders, da hiebei vorwiegend Adsorptionsvorgänge für die Anreicherung zahlreicher „Verunreinigungen" wie Barium, Strontium, Lithium, Vanadin u. a. maßgebend sind. Inwiefern das disperse Auftreten von Gold[23] und von Rhenium,[24] das in keinem Mineral in größeren Mengen als 10^{-5} g vorkommt, durch besondere geochemische Gesetzmäßigkeiten bedingt ist, wäre interessant zu verfolgen. Beim Gold ist sicherlich seine Eigenschaft maßgebend, verhältnismäßig leicht in den kolloidalen Zustand überzugehen und sich dadurch dispers zu verteilen.[25]

---

[21] Geochemische Tarnung in anomalen Mischkristallen. Tschermaks Mineral. u. Petrogr. Mitt. **45**, 191—208 (1934).

[22] Über die Allgegenwart der chemischen Elemente. Z. angew. Chem. **49**, 835 (1936).

[23] Bereits alchimistische Forscher des Mittelalters haben das disperse Auftreten des Goldes gekannt. So der Alchimist *Glauber*. Vgl. auch die interessanten Angaben in dem Buche von *W. J. Vernadsky*, Geochemie. Leipzig. 1930.

[24] *I. Noddack* und *W. Noddack*, Das Element Rhenium. Metallforschung, H. **15**. Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. Berlin. 1930.

[25] *J. Traube*, Alchimistische und kolloidchemische Betrachtungen über das Gold. Köthener Chemiker-Ztg. **52**, 3—4 (1928).

Auch für die weite Verbreitung von Uran und Radium sind neben kristallchemischen Gesetzmäßigkeiten (Ähnlichkeit der Ionenradiengröße von Uran und Calcium) Adsorption von beiden Elementen an Mineralgelen (Eisenhydroxyd-Manganhydroxyd-Kieselsäure-Gele) von Bedeutung.[26]

In Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse geo- und kristallchemischer Forschung kann gesagt werden, daß eine bestimmte Vergesellschaftung von Spurenelementen in den meisten Mineralien vorhanden ist, die in gesetzmäßiger Weise von der geochemischen Stellung der Minerallagerstätte und vom kristallchemischen Bau der Wirtmineralien abhängt. Diese Gesetzmäßigkeit erstreckt sich auch auf verschiedene Bildungen ein und desselben Minerals, sofern hier eine Differentiation der Spurenelemente entsprechend dem geochemischen Milieu möglich ist.

Einerseits zeigen röntgenspektrographische Untersuchungen von *V. M. Goldschmidt* beim Monazit und Xenotim fast die gleichen Bestände von seltenen Erdmetallen in verschiedenen Vorkommen.

Anderseits haben sowohl die Methoden der Fluoreszenzanalyse eine deutliche Differentiation, insbesondere der zweiwertigen seltenen Erden (Europium, Ytterbium, vielleicht auch Samarium) beim Fluorit und beim Feldspat je nach der Bildungsweise und Art des Vorkommens nachweisen lassen, als auch spektrographische Untersuchungen eine geochemisch bedingte Verteilung von seltenen Elementen in Abhängigkeit von der Lagerstätte, z. B. bei Zinkblenden mit Sicherheit festgestellt. Bei solchen Mineralen können wir von geochemischen „*Leitelementen*" sprechen, die für bestimmte Bildungsbereiche sehr charakteristisch sind. Diese „*Mikroparagenese*" der seltenen Elemente wird in zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten der jüngsten Zeit, besonders im Auslande, weitgehend erforscht und verdient besonders hervorgehoben zu werden, da sie von größter, auch praktischer Bedeutung für die Lagerstättenforschung zu werden verspricht, wie das vom Verfasser vorliegender Zusammenfassung, der selbst auch einige Beiträge zu diesem Fragenkomplex leisten konnte,[27] wiederholt betont wurde.

Durch eingehende lumineszenzanalytische Untersuchungen, die im Wiener Radiuminstitut und im Mineralogischen Institut der Wiener Universität vorgenommen wurden, konnte die Differentiation der zweiwertigen seltenen Erden: Europium und Ytterbium innerhalb verschiedener Fluoritvorkommen festgelegt werden. Eine helle, blauviolette Fluoreszenz im filtrierten ultravioletten Licht tritt vorwiegend bei hydrothermalen Fluoriten auf Erzlagerstätten in Verbindung mit intermediären Eruptivgesteinen in Erscheinung, während eine gelb-

[26] Solche Gele kommen häufig als Quellabsätze vor (bei Thermalquellen), z. B. im Gebiet von Badgastein.

[27] Vgl. insbesondere: *H. Haberlandt*, Lumineszenzanalyse und Lagerstättenforschung. Z. prakt. Geol. 8, 99 (1942).

grüne Tieftemperaturfluoreszenz an Fluoritvorkommen aus Pegmatiten in Verbindung mit kieselsäurereichen Restlösungen gebunden ist.[28] Das violette Leuchten ist durch einen Gehalt an zweiwertigem Europium bedingt, wie das durch spektrographische Untersuchungen erhärtet wurde, das gelbgrüne beruht auf einem Gehalt an zweiwertigem Ytterbium. Quantitativ ausgewertete Aufnahmen des Spektrums im Abreißbogen[29] ergaben Gehalte bis zu 4×10^{-4} g Europium (pro Gramm Mineral) bei englischen Fluoriten und solche von 10^{-4} g Ytterbium bei alpinen rosa Fluoriten von Göschenen in der Schweiz. Die englischen Fluorite haben eine ganz andere Mineralvergesellschaftung als die alpinen, erstere kommen mit Bleiglanz und Zinkblende, letztere mit Rauchquarz vor. Außerdem gibt es vollkommen fluoreszenzlose Flußspate in Kalken, die keine besonderen Beimengungen enthalten. Eine gewisse Differentiation auch der dreiwertigen seltenen Erden konnte bei minerogenetisch verschiedenen Vorkommen des Minerals Scheelit (Calciumwolframat) fluoreszenzspektroskopisch nachgewiesen werden.[30] Und zwar zeigten sich die Linien der Yttererden Terbium, Dysprosium, Erbium vorwiegend in Scheeliten aus sauren Granitpegmatiten und granitischen Restlösungen, während die Linien von Europium, sowie von Samarium vorwiegend in den Fluoreszenzspektren von Scheelitvorkommen auf Erzlagerstätten in Zusammenhang mit basischeren Gesteinen feststellbar waren.[31]

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *V. M. Goldschmidt*[32] wurde in bestimmten Kalifeldspaten und Kalknatronfeldspaten ein Gehalt an zweiwertigem Europium auf Grund der blauen Fluoreszenz im filtrierten ultravioletten Licht aufgezeigt, wobei zum Vergleich die Fluoreszenz synthetischer Feldspate mit spurenweise eingebautem Europium unter-

---

[28] *H. Haberlandt, B. Karlik* und *K. Przibram*, Zur Fluoreszenz des Fluorits, IV. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **144**, 135 (1935).

[29] *G. Wild*, Spektralanalytische Untersuchungen von Fluoriten. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **146**, 479 (1937). Vgl. auch *S. Merkader*, Quantitative Bestimmung von Europium und Samarium in Fluoriten. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **149**, 349 (1940).

[30] *H. Haberlandt*, Über den fluoreszenzanalytisch nachgewiesenen Gehalt an seltenen Erdmetallen und Uran in bestimmten Scheelitvorkommen. Chem. d. Erde **14**, 107 (1941).

[31] Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von *A. Gatterer* wurden bei Scheelitproben aus Pegmatiten Ytterbium und Yttrium, bei solchen von einer Erzlagerstätte (Traversella) auch Europium, Samarium und wahrscheinlich Cer im Bogenspektrum festgestellt. — Vgl. auch *M. Servigne*, Sur la recherche de l'oxyde d'ytterbium par luminescence. C. R. hebd. Séances Acad. France **212**, 540 (1941). — Ferner derselbe: Sur la photoluminescence des scheelites. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **210**, 440 (1940).

[32] Geochemische Verteilungsgesetze, IX. Oslo. 1937.

sucht wurde.[33] Besonders syenitische Kristallgranite erwiesen sich als europiumhaltig in Verbindung mit einem Strontiumgehalt. Der ähnliche Ionenradius von zweiwertigem Europium und Strontium ist für die „*Tarnung*" des ersteren in strontiumhaltigen Feldspaten maßgebend. Dasselbe gilt für bleihaltige Feldspate und Bleimineralien, in denen das Europium ebenfalls infolge des ähnlichen Ionenradius von Eu 2 + und Pb 2 + getarnt sein kann.

Durch zahlreiche spektrographische Untersuchungen konnte *G. Carobbi*[34] besonders im Pyromorphit, Rotbleierz und Wulfenit, diese seltene Erde feststellen. Im Pyromorphit von Ems wurde die beachtliche Menge von 0,1% Eu_2O_3 von *V. M. Goldschmidt* und seinen Mitarbeitern[32] mit Hilfe des Bogenspektrums nachgewiesen. Außerdem konnte von den gleichen Forschern in norwegischen Yttrotitaniten bis 0,0173% Eu, in Feldspaten bis 0,0006% Eu und in Kalkspaten aus dem Fengebiet bis 0,001% Eu nachgewiesen werden.[35] Sehr europiumreich erwies sich auch ein Strontianit von Strontian in Schottland.

Sehr bedeutende Europiumanreicherungen sollen sich nach *J. K. Marsh*[36] in Uranpechblenden von Katanga und Joachimstal — auf hydrothermalen Lagerstätten — zusammen mit sulfidischen Erzen vorfinden, während die untersuchten Pechblenden und Bröggerite aus Pegmatiten arm an Europium sind. Es fällt auf, daß hier die gleiche geochemische Gesetzmäßigkeit zu finden ist wie beim Fluorit, wo ebenfalls die hydrothermalen Fluorite das Europium in zweiwertiger Form angereichert haben, während die pegmatitischen Flußspate kein oder nur wenig Europium enthalten. Dieses Element verrät sich auch bei bestimmten hydrothermalen rosa Apatiten durch ihre hellviolette Fluoreszenz im filtrierten ultra-violetten Licht und konnte durch noch unveröffentlichte spektrographische Untersuchungen von *A. Gatterer*[37] bei einem Apatit von Prinzenstein und bei einem japanischen Apatit (Ashio) sichergestellt werden. Apatite verschiedenster Bildungsart wurden in bezug auf ihren Gehalt an

[33] *H. Haberlandt* und *A. Koehler*, Lumineszenzuntersuchungen an Feldspaten und anderen Mineralien mit seltenen Erden. Chem. d. Erde **13**, 363 (1940). — *J. Hoffmann* und *G. Matschak*, Über europiumführende Mineralien in granitischen Gesteinen des westlichen Sudetengaues. Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1940**, 78.

[34] *G. Carobbi*, Ricerce sui Minerali del Gruppo Apatite. Atti II. Congr. naz. Chim., Palermo, p. 1156. Rom. 1926. — Derselbe: Ricerce spettrografiche sulla crocoite di Tasmania e sulla wulfenite di Bleiberg. Annal. Chim. appl. **18**, Fasc. 11, 485 (1928).

[35] *V. M. Goldschmidt*, Spektralanalysens anvendelse i Mineralogi, Geokjemi og Metallurgi. Tidsskr. Kjemi Bergves. **5**, 6 (1939).

[36] *J. K. Marsh*, Phil. Mag. J. Sci. **7**, 1005 (1929). — Vgl. auch zu diesen und den folgenden Arbeiten: *R. J. Meyer*, Seltene Erden. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie Syst. Nr. 39. Berlin. 1938.

[37] Nach einer persönlichen Mitteilung von *A. Gatterer*.

dreiwertigen seltenen Erden von zahlreichen Forschern geprüft. Röntgenographische Bestimmungen von *V. M. Goldschmidt* und *Thomassen*[38] ergaben sowohl bei frühmagmatischen, als auch bei gabbropneumatolytischen und granitpegmatitischen Apatiten einen „*kompletten*" Bestand an seltenen Erden mit Vorherrschen der Ceriterden, wobei der Gesamtgehalt bei dem gabbropneumatolytischen Apatit von *Oedegarden* am höchsten (1,25% seltene Erden) ist. Noch höhere Gehalte weisen Apatitbildungen in Nephelinsyeniten (Langesundfjord, Halbinsel Kola bis 5%) mit reichlich Cer auf.[38a] Interessant ist das Auftreten von ausgesprochenen Cerapatiten mit einem mehr oder minder großen Siliciumgehalt, wodurch der Valenzausgleich im Gitter erfolgt (sogenannter Britholith mit 60,54% Cererden von Südgrönland).[39] Während diese cerreiche Art in Nephelinsyenitpegmatiten vorkommt, findet sich eine yttriumreiche Varietät in granitsyenitischen Pegmatiten Südgrönlands. Aus Japan liegt ein ausgesprochener Yttriumapatit (sog. Abukumalit) vor. Untersuchungen über die Menge der seltenen Erden in gesteinsbildenden magmatischen Apatiten wurden von *A. Kind*[40] veröffentlicht. Er findet in Apatiten aus Monzoniten, Nephelinsyenit und Foyaitpegmatiten größere Beträge an seltenen Erden, in Apatiten aus Granitpegmatiten nur Spuren von seltenen Erden, in Apatiten aus Gabbros kleinere Gehalte als in solchen aus Granit. *H. Bjoerlykke*[41] untersuchte Apatite norwegischer Granitpegmatite aus dem Gebiet von Iveland, Setesdal, Norwegen, röntgenspektrographisch und fand bei solchen aus magmatischen Pegmatitadern seltene Erden mit vorwiegend Yttrium neben reichlich Mangan, bei Apatiten aus Quarzadern, die pneumatolytischer bis hydrothermaler Entstehung sind, kein Yttrium und wenig Mangan. Eine Differentiation von seltenen Erden in Apatiten verschiedenartiger Gesteine aus dem Seilandgebiet in Norwegen wurde von *Th. Barth*[42] in dem Sinne beobachtet, daß Apatite aus Nephelinsyenitpegmatiten mit 2,3% seltenen Erden relativ reicher an Cererden sind, während Apatite aus Plumasitpegmatiten mit nur 0,01% seltenen Erden relativ mehr Yttrium und Yttererden enthalten. Eigene Untersuchungen[43]

---

[38] *V. M. Goldschmidt* und *L. Thomassen*, Geochemische Verteilungsgesetze III.

[38a] *A. Fersmann*, Sur la présence des terres rares dans les apatites des gisement divers. C. R. Acad. Sci. de Russie **39**, 42 (1924).

[39] *F. Machatschki* und *G. Hägele*, Der Britholith ist ein Cererden-Silikatapatit. Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1939**, 165.

[40] *A. Kind*, Der magmatische Apatit. Chem. d. Erde **12**, 50 (1939/40).

[41] *H. Bjoerlykke*, The mineral Paragenesis of the Granite Pegmatites of Iveland, Setesdal, Southern Norway. Norsk. geol. Tidsskr. XIV, 211 (1935).

[42] *Th. Barth*, Die Pegmatitgänge der kaledonischen Intrusivgesteine im Seilandgebiete. Vidensk. Akad, Oslo, Kl. I, **8**, 34 (1927).

[43] *H. Haberlandt*, Spektralanalytische Untersuchungen an Fluoriten und Apatiten. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **147**, 137 (1938).

ergaben ebenfalls einen größeren Gehalt an seltenen Erden in Apatitvorkommen, die an nicht ganz saure Gesteine geknüpft sind, wobei sowohl Yttererden als auch Cererden in sogenannten gabbropneumatolytischen Vorkommen festgestellt wurden. In Apatiten aus Granitpegmatiten des Fichtelgebirges und Erzgebirges waren keine seltenen Erden nachweisbar. Von *F. Schroeder*[44] wurden Apatite der Frühkristallisation und solche der Restkristallisation aus atlantischen Gesteinen des Katzenbuckels im Odenwald spektrographisch untersucht und in letzteren höhere Gehalte an seltenen Erden neben einem reichlicheren Vanadingehalt gefunden. Eigene Untersuchungen zeigten einen Vanadin- und Arsengehalt bei einem Apatit von Jumilla in Spanien auf, der eine typisch pneumatolytische Bildung mit Eisenglanz in einem Leuzit führenden Eruptivgestein darstellt.

Auch bei den Mineralien Titanit und Orthit ist eine Verteilung der seltenen Erden in Abhängigkeit vom Chemismus des Muttergesteines feststellbar. Häufig sind yttriumreiche Titanite (Yttrotitanite) in Granitpegmatiten, während in Nephelinsyenitpegmatiten auch cerreiche Arten vorkommen, wie ein sogenannter Eukolittitanit mit 2,57% Ce_2O_3 und nur 0,59% Yttererden, ferner nach neuen Analysen von *Th. Sahama*[45] cerhaltige Titanite von der Halbinsel Kola. Beim Orthit überwiegen die cerreichen Arten bei weitem, doch kommen in Granitpegmatiten (z. B. in Ytterby) solche mit einem relativ größeren Yttererdengehalt vor. Es sieht so aus, als ob hier eine durchgehende Gesetzmäßigkeit in dem Sinne vorliegen würde, daß die basischeren seltenen Erden an basischere, die saureren seltenen Erden an saurere Eruptivgesteine geknüpft wären. Diese Differentiation wirkt sich aber nicht bei allen Mineralien aus. So konnte *V. M. Goldschmidt* in verschiedenen Vorkommen der Minerale Monazit und Xenotim den gleichen Bestand an seltenen Erden, beim Monazit mit beträchtlichem Vorherrschen der Cererden, beim Xenotim mit vorwiegend Yttererden nachweisen. Ebenso scheinen Zirkone verschiedenster Bildungsweise vorherrschend Yttererden zu enthalten, auf Grund der Einbaumöglichkeit von Yttriumphosphat im Zirkongitter. Durch Beobachtung der Fluoreszenzspektren verschiedener Zirkone im filtrierten Ultraviolett konnte ich ebenfalls immer die gleichen seltenen Erdlinien (und zwar von Dysprosium) feststellen.[46] Naegit, Hagatelit und Oyamalit sind japanische Zirkone, reich an seltenen Erden (bis 17,7%),

---

[44] *F. Schroeder*, Spektrographische Untersuchungen von Gesteinen und Mineralien des Katzenbuckels im Odenwald. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. (Abh.) Abt. A **63**, 215 (1932).

[45] *Th. G. Sahama*, On the Chemistry of the Mineral Titanite. C. R. Soc. geol. de Finl. **XIX**, 88 (1946). — Vgl. auch von demselben Verfasser: The Rare *Earth* content of *Wiikite*. Ebenda **XIII**, 1 (1939).

[46] Nach eigenen unveröffentlichten Beobachtungen.

zum Teil mit Niob, Thorium, Uran und Phosphorsäure. *Björlykke* fand bei Zirkonen aus magmatischen Granitpegmatiten höhere Gehalte an seltenen Erden als bei solchen aus hydrothermalen quarzreichen Pegmatiten.

Bezüglich der Verteilung der seltenen Erden in Gesteinen und gesteinsbildenden Mineralien liegen bedeutungsvolle Untersuchungen von *Th. G. Sahama*[47] vor. Er findet charakteristische Differentiationen der seltenen Erden in verschiedenen finnischen Eruptivgesteinen, z. B. eine merkwürdige Anreicherung von Europium in ophitischen Diabasen und der schwächer basischen seltenen Erden in den pegmatitischen Restkristallisationen. Auch diese Befunde stehen in schönstem Einklang mit den oben angeführten Ergebnissen. Ferner findet *Sahama* bemerkenswerte Gehalte an seltenen Erden in Feldspaten der Granulite und von Yttrium in verschiedenen Granatvorkommen.

Sogar für Erzlagerstätten kann der Bestand an seltenen Erden kennzeichnend sein, wie das aus Untersuchungen von *St. Landergren* hervorgeht.[48] So findet er bei den Magnetitvorkommen von Blotberget eine Verteilung von seltenen Erden, wie sie der in einem undifferenziertem Silikatmagma, z. B. in Silikatmeteoriten, bei dem Erzvorkommen von Gellivaare aber eine solche, wie sie dem Bestand der seltenen Erden in Tonen nach den Daten von *Minami* entspricht.

Die Verteilung anderer seltener Elemente in Mineralien und Gesteinen wurden durch die klassischen, größtenteils spektrographischen Untersuchungen *V. M. Goldschmidts* und seiner Mitarbeiter in Göttingen erforscht.[49] Ergänzt wurden diese Forschungen in letzter Zeit insbesondere durch Arbeiten finnischer Geochemiker. Es wurden von Spurenelementen unter anderen das Lithium, Rubidium, Strontium, Gallium, Germanium, die Edelmetalle, das Bor, Beryllium, Scandium und das Selen erfaßt. Um aus der Fülle der Resultate die für unsere Fragestellung wichtigsten herauszugreifen, sei kurz auf folgende geochemische Eigentümlichkeiten im Verhalten dieser Spurenelemente hingewiesen.

---

[47] *Th. G. Sahama*, Akzessorische Elemente in den Granuliten von Finnisch-Lappland. C. R. Soc. geol. de Finlande **IX**, 267 (1936). — Derselbe und *K. Rankama*, Preliminary Notes on the Geochemical Properties of the Maarianvaara Granite. Ebenda **XIII**, 1 (1938). — Derselbe und *Veikko Vaehaetalo*, X-Ray Spectrographic Study of the Rare-Earth in some Finnish Eruptive Rocks and Minerals. Ebenda **XIV**, 50 (1939).

[48] *St. Landergren*, En orienterande undersokning over elementfordelningen i nagra svenska järmalmstyper. Jernkontorets Annaler. **1936**, 711.

[49] Diese Arbeiten sind in den Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen erschienen. — Vgl. auch die zusammenfassende Arbeit: *Fr. E. Wickmann*, Some Aspekts of the Geochemistry. Geol. Fören. Stockholm Förh. **65**, 371 (1943). — Vgl. auch: *E. Tröger*, Der Gehalt an selteneren Elementen bei Eruptivgesteinen. Chem. d. Erde **9**, 286 (1935).

Das Lithium kann nach Untersuchungen von *L. Strock*[50] das Magnesium infolge des fast identischen Ionenradius vertreten und ist in Glimmern, aber auch in dunklen Gemengteilen (Aegirin und im monoklinen Pyroxen) angereichert. Das Lithium-Magnesiumverhältnis nimmt nach den sauren Gliedern der Differentiationsreihe in den Tiefen- und Ergußgesteinen zugunsten des Lithiums zu, wobei die syenitischen Gesteine eine gewisse Ausnahmsstellung innehaben. Ebenso kann das Strontium nach Untersuchungen von *W. Noll*[51] als geochemisches Leitelement dienen. Es ist ein typisches Element syenitischer bzw. alkalisyenitischer Gesteine und im Kalifeldspat, sowie im Apatit vorzugsweise enthalten. Während das Scandium vorzugsweise in basischen Gesteinen vorkommt und in manchen Mineralien, wie im Thortveitit und Wolframit, sich anreichert, folgt das Beryllium sauren granitischen Restlösungen, kann aber auch in Nephelinsyeniten und syenitischen Gesteinen (z. B. in Westlappland[52]) in relativ größerer Menge vorhanden sein. Von großem Interesse ist ein Berylliumgehalt in bestimmten Orthiten[53] und im Vesuvian.

Bemerkenswerte Berylliumanreicherungen finden sich in einem Biotittrachyt vom Monte Catini sw. Volterra, Toskana, dem sogenannten „Selagit". *Pieruccini*[54] stellt spektrographisch 0,0022% BeO im Selagit und 0,0030% BeO im Sanidin des Selagits fest.

Auch im Granit von San Pietro auf Elba wurde von *Pieruccini* ein beachtlicher Berylliumgehalt von 0,0021% BeO festgestellt. Finnische Granite haben einen bedeutend kleineren Berylliumgehalt. So bestimmte *Sahama* in Syeniten des westlichen Lappland einen Gehalt von 0,0006% BeO, während finnische Granite im Durchschnitt nur 0,0003% BeO enthalten.[55]

Besonders reich an seltenen Elementen sind die sogenannten Greisengesteine — das sind die durch Pneumatolyse veränderten Erzgebirgsgranite — und die Mineralien der erzgebirgischen Zinnsteinpneumatolyse. Und zwar ist im Greisen das Gallium, im Zinnkies, Wolframit und Zinnstein das Indium, im Zinnstein und im Topas das Germanium

---

[50] *L. W. Strock*, Zur Geochemie des Lithiums. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **15**, 171 (1936).

[51] *W. Noll*, Geochemie des Strontiums. Chem. d. Erde 8, 507 (1934). — Vgl. auch: *R. Dworzak* und *E. Kiselý*, Zur Bestimmung kleiner Mengen von Barium und Strontium. Mikrochem. **30**, 154 (1942).

[52] *Th. G. Sahama*, Spurenelemente der Gesteine im südlichen Lappland. Bull. Commiss. geol. Finlande **135**. Helsinki. 1945.

[53] *P. Quensel*, Berylliumorthit. Ark. Kem., Mineral. K. Svensk. Vetensk. Ser. A **18**, Nr. 22, 1 (1944).

[54] *F. Rodolico* und *R. Pieruccini*, Il berillio nella differenziazione del magma selagitico. Rend. della Soc. Mineralog. Italiana. N. 1, 42 (1942).

[55] *Th. G. Sahama*, Spurenelemente der Gesteine im südlichen Finnisch-Lappland. Bull. Commiss. geol. Finlande. No. **135**. Helsinki. 1945.

und im Lithiumglimmer das Thallium angereichert. Scandium findet sich vorzugsweise im Wolframit. Im Scheelit konnte Uran von mir nachgewiesen werden, das *Fr. Hernegger* quantitativ bestimmt hat.

Rubidium ist in manchen pegmatitischen Kalifeldspaten, besonders in den schön blaugrünen Amazonensteinen in beachtlicher Menge feststellbar, so in einem Amazonenstein von *Utoe* 2,54% Rb_2O.[56] Über das spurenweise Vorkommen von Zinn in pegmatitischen Mineralien und Erzen aus Norwegen liegt eine Arbeit von *I. Oftedal*[57] vor. Er weist dieses Element spektrographisch vor allem in Bleiglanz, Kupferkies und Zinkblende, ferner in Niobat-Tantalat- und Titanmineralien (Yttrotitanit, Ilmenorutil) sowie in beträchtlicher Menge (mehr als 1%) im Thortveitit nach. Der ähnliche Ionenradius von Zinn und Niob-Tantal einerseits, von Zinn, Scandium und Titan anderseits soll für den Einbau von Zinn in diesen Mineralien maßgebend sein. Der Zinngehalt von Silikatmineralien und verschiedenen Tiefengesteinen aus dem Gebiet des Harzes wird von *J. Ottemann*[58] ebenfalls spektralanalytisch untersucht und besonders in fluor- und indiumhaltigen Silikaten eine Zinnanreicherung gefunden. Biotit, Turmalin und besonders Wolframit erwiesen sich als stark zinnhaltig. Für den Einbau im Plagioklas soll die Ähnlichkeit der Ionenradien von Ca^{++} und $Zinn^{++}$ bestimmend sein.

Von Wichtigkeit ist die Feststellung, daß das Mengenverhältnis der Spurenelemente, welche in den gesteinsbildenden Silikaten der Hauptkristallisation enthalten sind, in geochemischer Beziehung zu der Zusammensetzung der vom gleichen Magma abstammenden Erzgänge stehen soll.

Auch in Amerika wurden eine Reihe von Eruptivgesteinen in bezug auf das Vorkommen seltener Elemente untersucht, so von *J. M. Bray*[59]. Eruptivgesteine von Colorado und ihre Mineralien, wobei ein Vergleich des Gehaltes an bestimmten „Indexelementen" zwischen den tertiären Ganggesteinen und den älteren Eruptivgesteinen gezogen wird. Die Plagioklase der Ganggesteine erwiesen sich reicher an Sr, Ba, Ti, V und

---

[56] *V. M. Goldschmidt, H. Bauer* und *H. Witte*, Geochemie der Alkalimetalle II. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math. physik. Kl. N. F. **1**, 39 (1934).

[57] *I. Oftedal*, On the occurence of Tin in Norwegian Minerals. Norsk. geol. Tidsskr. **19**, 314 (1939).

[58] *J. Ottemann*, Untersuchungen zur Verteilung von Spurenelementen, insbesondere Zinn, in Tiefengesteinen und einigen gesteinsbildenden Mineralien des Harzes. Z. angew. Mineral. **3**, 142 (1941).

[59] *J. M. Bray*, Spectroscopic distribution of minor elements in igneous rocks from Jamestown, Colorado: Geol. Soc. Am. Bull. **53** (Nr. 5), 765—814 (1942). — Ferner: *J. M. Bray*, Distribution of Minor Chemical Elements in Tertiäry Dike Rocks of the Front Range, Colorado. Amer. Mineralogist **27**, 425 (1942). — Vgl. auch: *G. O. Freeman*, Spectrographic data concerning less common elements in rocks. Amer. Mineralogist **27**, 776 (1942).

Mangan als die Feldspate präkambrischer Gesteine, während die Biotite der letzteren Gesteine reicher an Sc, La und Mangan waren als die der Ganggesteine. Dagegen war der Bariumgehalt der Biotite aus den tertiären Ganggesteinen höher.

Besonders schön läßt sich eine Abhängigkeit von der Bildungstemperatur bzw. von der Differentiation des Magmas und von der Mineralvergesellschaftung bei verschiedenen Gesteinsbiotiten in bezug auf ihren Scandiumgehalt aufzeigen, wie das eingehend von *I. Oftedal*[60] in einer vorbildlich durchgeführten Arbeit diskutiert wird. Er findet auf Grund spektrographischer quantitativer Scandiumbestimmungen eine regelmäßige Zunahme des Scandiumgehaltes von hochtemperierten Biotiten in basischen Eruptivgesteinen bis zu Biotiten in jüngeren Graniten in der Größenordnung von 10 g/t bis ungefähr 30 g/t. Im Magnesiumglimmer eines Thortveitit führenden Granitpegmatites kann der Scandiumgehalt bis 1000 g/t steigen.

Zwei Faktoren sind nach *Oftedal* vor allem für die Scandiumkonzentration maßgebend. Das Eintreten von Scandium in eisen- und magnesiumhaltige Mineralien auf Grund des ähnlichen Ionenradius von Fe^{2+}, Mg^{2+} und Sc^{3+} gemäß den Vorstellungen von *V. M. Goldschmidt*. Dabei wird das Scandium in basischen Gesteinen hauptsächlich vom Pyroxen und der Hornblende abgefangen, so daß für den Biotit nicht viel Scandium mehr übrig bleibt, während in sauren granitischen Gesteinen hauptsächlich der bei niedrigerer Temperatur auskristallisierte Biotit das Scandium aufnimmt. Der Scandiumreichtun der norwegischen granitpegmatitischen Restlösungen wird durch Aufnahme des Scandiumgehalts durch das granitpegmatitische Restmagna im Kontakt mit Amphiboliten erklärt. In der hydrothermal pneumatolytischen Phase der granitpegmatitischen Restlösungen tritt Scandium auch in eisenreiche Muskovite und Zinnwaldite ein, während eisenfreie Muskovite und Lepidolithe (Lithiumglimmer) sehr arm an Scandium sind.

Die geochemische Verbreitung von Niob und Tantal wird von *K. Rankama* in einer umfassenden Arbeit[61] aufgezeigt. Tantal kann vierwertiges Titan, Zirkonium, Zinn oder Wolfram ersetzen, manchmal auch dreiwertiges Chrom oder Mangan und konzentriert sich in späteren Stadien der magmatischen Kristallisationsdifferentiation vor allem in Granit- und Nephelinsyenitpegmatiten, wobei charakteristische lokale Verschiedenheiten gefunden werden. Es findet sich vor allem auch in pegmatitischen und pneumatolytischen Bildungen alkalireicher Eruptiv-

[60] *I. Oftedal*, Scandium in Biotite as a Geologic Thermometer. Norsk. geol. Tidsskr. **23**, 202 (1943).

[61] *K. Rankama*, The Niobium and Tantalum content of three Finnish Archaean Granites. C. R. Soc. geol. Finl. **XV**, 34 (1941). — Vor allem: *K. Rankama*, On the Geochemistry of Tantalum. Dissertation Helsinki. 1944.

gesteine, so auch im Bereich der Zinnsteinpneumatolyse von Zinnwald, Schlaggenwald und Cornwall.

Über die Häufigkeit des Molybdäns und des Wolframs in den Eruptivgesteinen besitzen wir die Daten von *G. v. Hevesy* und *R. Hobby*.[62] In sauren Graniten finden sich größere Gehalte an diesen beiden Elementen als in basischen Eruptivgesteinen. *E. Sandell* findet eine durchgehende Abhängigkeit des Wolframgehaltes vom SiO_2-Gehalt bei Graniten.[63] Von besonderer Bedeutung ist das Vorkommen von Radium und Uran in verschiedenen Mineralien und Gesteinen. Während zahlreiche genaue Bestimmungen nach physikalischen Verfahren über die Stärke der Radioaktivität vorliegen und der Urangehalt auf Grund des Radium-Uran-Gleichgewichtes indirekt berechnet wird, wurden bisher fast keine direkten Uranbestimmungen gemacht.[64] Bei der indirekten Bestimmung ist eine gewisse Fehlerquelle bei kaliumreichen Gesteinen in der Aktivität des Kaliums[65] gelegen, außerdem kann bei Mineralien (z. B. bei „Radiobaryten") Uran weggeführt worden sein, wodurch das Gleichgewicht U/Ra gestört ist. Auf Grund der Aktivitätsbestimmungen wurde der mittlere Urangehalt der Eruptivgesteine zu ungefähr 4×10^{-6} g Uran pro Gramm Gestein gerechnet. Die höchsten Radiumgehalte bei Gesteinen wurden bisher bei Graniten bzw. Granit- und Syenitgneisen aus dem Gebiete der Zentralalpen (Bergeller Granit, Aaremassiv bis 22×10^{-12} g Ra/g,[66] Hohe Tauern bis 70×10^{-12} g Ra/g Gestein) gefunden. Auch die Vesuvlaven haben höhere Radiumgehalte (bis 16×10^{-12} g/g Gestein).[67]

Merkwürdigerweise ist der Radiumgehalt bei rezenten Laven ungefähr sechsmal so hoch wie bei älteren vom Vesuv. Aus einer Zusammenstellung von *K. Rankama*[68] geht hervor, daß zwischen alten und jungen Graniten kein allgemein geltender Unterschied im Radiumgehalt feststellbar ist.

---

[62] *G. v. Hevesy* und *R. Hobby*, Über die Häufigkeit des Molybdäns und des Wolframs in Eruptivgesteinen. Z. anorg. allg. Chem. **212**, 134 (1933).

[63] *E. B. Sandell*, Abundance of Tungsten in Igneous Rocks. Amer. J. Sci. vol. 244, **9**, 643 (1946).

[64] Mit Hilfe der von *Fr. Hernegger* angegebenen fluoreszenzanalytischen Methode ist eine direkte Bestimmung von kleinsten Urangehalten möglich geworden.

[65] Gerade die radioaktivsten Gesteine sind vielfach sehr reich an Kalium.

[66] *H. Hirschi*, Radioaktivität der Intrusivgesteine des Aaremassivs. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. **7**, 98 (1927); **4**, 81 (1924); **5**, 173 (1925). Radioaktivität der wichtigsten Granitmassen des Gotthardmassivs. Ebenda **8**, 318 (1928). — Derselbe: Radioaktivität einiger Schweizer Gesteine (2). Zschr. naturforsch. Ges. Zürich **LXV**, 545 (1920).

[67] *J. Joly*, Die Radioaktivität der Gesteine. Philos. Mag. J. Sci. (6) **24**, 694 (1912); (6) **18**, 577 (1909).

[68] *K. Rankama*, On the Geochemical Differentiation in the Earth Crust. Bull. Commiss. geol. Finlande Nr. **137**. Helsinki. **1946**.

Nach *F. Ippolito*[69] sollen junge Granite einen höheren Gehalt an radioaktiven Substanzen besitzen als alte. Tatsächlich haben einzelne Granit-, Syenit- und Dioritvorkommen höhere Radiumwerte infolge ihres Reichtums an radioaktiven Mineralien, die sich durch Verfärbungshöfe in eisenhaltigen Glimmern und Hornblenden verraten. Gewöhnlich sind die Zirkone, Orthite, zum Teil auch Titanite und Apatite von solchen „*pleochroitischen*" Höfen umgeben.

Bei einzelnen Gesteinen, wie bei Erzgebirgsgraniten, sind diese radioaktiven Höfe in großer Anzahl von *M. Stark*[70] festgestellt worden. Auf Grund seiner eingehenden Studien an einem sehr großen Dünnschliffmaterial ergibt sich die größte Hofverbreitung in der Reihe der Kalkalkaligesteine gegen das SiO_2-reiche Ende zu, wobei das Maximum vor den sauersten Endgliedern liegt. Auffällig ist das Fehlen oder Zurücktreten radioaktiver Höfe in basischen Gesteinen und in Ergußgesteinen (sauren Quarzporphyren). Unter Berücksichtigung der Schwächung der Verfärbung in metamorphen Gesteinen, nachträglicher Entfärbung und unter Ausschaltung jüngerer Gesteine, in denen die Hofbildung nicht genügend Zeit zur Entwicklung hatte, könnte man auf Grund von Dünnschliffbeobachtungen durch quantitative Erfassung der Höfe (bei gleicher Schliffdicke durch Zählung) auch die Menge der radioaktiven Substanzen bis zu einem gewissen Grad erfassen. Auch zu Altersbestimmungen versuchte man die Untersuchung der Verfärbungshöfe in Gesteinen heranzuziehen.[71] Eine ganz neue Methode zur Altersbestimmung von Mineralien wurde in letzter Zeit insbesondere von *O. Hahn* und Mitarbeitern[72] entwickelt. Wenn nämlich in Mineralien Isotope rein vorhanden sind, die aus radioaktiven Isotopen durch Zerfall gebildet wurden und das Verhältnis beider bekannt ist, läßt sich das Alter der betreffenden Mineralien bestimmen. So ist es *Hahn* und seinen Mitarbeitern gelungen, aus einem geologisch sehr alten, Rubidium führenden Glimmer ein Strontiumsulfat zu isolieren, das nach *Mattauch* fast ausschließlich aus dem Isotop 87 bestand. Das Verhältnis von Rubidium, das im Mineral in der Größenordnung von mindestens einigen Zehntelprozent vorhanden sein muß,

---

[69] *F. Ippolito*, Rend. R. Acc. Sc. Napoli, Ser. 4 **XIII**, 45 (1942).

[70] *M. Stark*, Radioaktive Höfe, ihre Verbreitung in den Gesteinen und ihre Veränderlichkeit. Chem. d. Erde **10**, 566 (1936). — Siehe auch: *H. Hirschi*, Radiohalos im Chlorit der Erzlagerstätte von Kaltenberg (Wallis). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. **19** (1939). Ferner: **18**, 12 (1938).

[71] Siehe z. B. *H. Hirschi*, Anregung zu absoluten Altersbestimmungen radioaktiver Gesteine der Schweiz. *Heim*-Festschrift. Naturforsch. Ges. Zürich. **LXIV**, 65 (1919).

[72] *O. Hahn*, Geologische Altersbestimmungen nach der Strontiummethode. Forsch. u. Fortschr. **18**, 353 (1942). — Vgl. auch: *O. Hahn, F. Straßmann, J. Mattauch* und *H. Ewald*, Hat in früheren Erdperioden ein radioaktives Cäsium existiert? Naturwiss. **36**, 541 (1942); ferner Z. Physik **120**, 598 (1943).

zu Strontium (87) kann dann zur Altersbestimmung benützt werden. Nach *Wahl*[73] wäre eine solche Bestimmung auch bei Mineralien mit einem Neodymgehalt möglich, also bei Orthiten, Titaniten und Apatiten, wobei das Verhältnis des Neodym-Isotops 144, das aus dem Samarium-Isotop 148 bei Abgabe eines Alphateilchens entstehen kann, zu den Neodym-Isotopen 143, 145 oder 146 festgestellt werden müßte.

Im zentralalpinen Gebiet gibt es eine Reihe von radiumreichen Gesteinen, insbesondere kalireiche syenitische Granite und Syenite. Im Gebiet des Aaremassivs ist nach *H. Hirschi* die Aktivität bei den kaliumreichen Syeniten am größten. Auch bei Granitgneisen liegt der Radiumgehalt weit über dem Durchschnittswert in Graniten, der nach *Ch. Sn. Piggot* $2{,}5 \times 10^{-12}$ g Ra pro Gramm Gestein[74]) beträgt. So haben die Granitgneise vom St. Gotthard-Tunnel (17 Proben) einen durchschnittlichen Gehalt von $6{,}9 \times 10^{-12}$ g Ra/g,[75] die Granitgneise des Tauerntunnels (27 Proben) 4×10^{-12} g Ra/g im Durchschnitt.[76]

Offenbar hängt der höhere Radiumgehalt mit einem Gehalt der betreffenden Gesteine an radioaktivem Zirkon und Orthit zusammen, letzterer ist häufig in syenitischen Gesteinen angereichert. So erklärt sich auch der abnorm hohe Radiumwert bei einem von *Weber*[77] bestimmten Flasersyenit aus dem Gebiet der Hohen Tauern im Gebiete des Ankogels mit 7×10^{-11} g Ra pro Gramm Gestein. Nach *Th. Barth*[78] soll der Radiumgehalt parallel mit dem Biotitgehalt bei finnischen Graniten gehen, dagegen nicht mit dem Kaliumgehalt in Beziehung stehen. Letzten Endes muß aber auch hier die Menge der radioaktiven Mineralien, vor allem Zirkon und Orthit für den Radiumgehalt maßgebend sein.

Sehr verschiedenartige Angaben finden sich auch über den Radiumgehalt von Graniten hinsichtlich ihres Alters. In einer Zusammenstellung von *A. Holmes*[79] über die Radioaktivität finnischer Granite wird

---

[73] *W. Wahl*, Die Bedeutung der Isotopenforschung für die Geologie. Geol. Rundschau **32**, 550 (1941).

[74] *Ch. Sn. Piggot*, Amer. J. Sci. **25**, 229 (1933).

[75] *J. Joly*, The Radioaktivity of the Rocks of the Gotthard Tunnel. Philos. Mag. J. Sci. **XXIII**, 201 (1912).

[76] *H. Mache* und *M. Bamberger*, Radioaktivität der Quellen des Tauerntunnels. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **123**, 325 (1914).

[77] *A. Weber*, Der Radiumgehalt der Gesteine aus der Hochalm-Ankogel-Gruppe. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **145**, 163 (1936). — Vgl. auch *H. Roessner*, Über den Radiumgehalt der Gesteine des Gleinalpenkerns. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. **44**, 495 (1933). In dieser Arbeit wurde das Ansteigen der Aktivität mit steigendem Gehalt an Alkalien, insbesondere Kalium, abgesehen von steigendem SiO_2-Gehalt, festgestellt.

[78] *Tom. F. W. Barth*, Radium and the Petrology of certain granites of Finland. Amer. J. Sci. (5) A, **35** 231 (1938).

[79] *A. Holmes*, Contributions to the Theory of Magmatic Cycles. Geol. Mag. **63**, 318 (1926).

eine Zunahme des Radiumgehaltes von älteren zu jüngeren Intrusionen festgestellt. Nach neuen Bestimmungen von *Piggot*[80] sind jedoch die von *Holmes* verwerteten Bestimmungen von *Poole* und *Joly*[81] offenbar als zu hoch anzusehen. Bei Berücksichtigung beider Bestimmungsergebnisse ergibt sich der durchschnittliche Radiumgehalt des Rapakiwigranites zu $3{,}03 \times 10^{-12}$ g Ra/g (9 Proben) gegenüber dem von *Holmes* angegebenen von $6{,}21 \times 10^{-12}$ g Ra/pro Gramm Gestein. Vor allem wären bei Überlegungen über die Beziehungen des Radiumgehaltes von Eruptivgesteinen zu ihrem Alter neue Gesichtspunkte, wie sie in einer Arbeit von *W. Wahl*[82] vorliegen, zu berücksichtigen.

Es sollen möglichst viele, verschiedene Granite gleicher Orogenese petrographisch und geochemisch miteinander verglichen werden, wenn man zu weitgehenden Schlüssen, wie die vorhin erwähnten (bezüglich eines Zusammenhanges zwischen Alter und Radioaktivität von Eruptivgesteinen) eindeutiger Natur gelangen will. Es wird festgestellt, daß die älteren Gneisgranite Finnlands von granodioritischer Tendenz, die während der Periode beginnender Faltung eingedrungen sind, nur wenige radioaktive Mineralien enthalten, während die zur Zeit der Faltenkulmination und der Überschiebungen intrudierten palingenen Granite mit ihrer Gefolgschaft von Migmatiten und Pegmatiten reich an radioaktiven und an anderen Mineralien mit seltenen Erden sind. Diese Gesetzmäßigkeit scheint auch für andere Gebiete, z. B. im Bereich der Alpen Geltung zu haben, da nach *Cornelius*[83] posttektonische, wahrscheinlich tertiäre Pegmatitgänge im Gebiete des Veltlin und Bergell reich an seltenen Erden, Beryllium, Molybdän und uranführenden Mineralien sind, während die älteren (Karbon oder älter) in Form von Lagergängen auftretenden Pegmatite sehr mineralarm sind.

Direkte Uranbestimmungen von Gesteinen liegen nur in einer unzureichenden Arbeit von *J. Hoffmann*[84] vor, der viel zu geringe Einwaagen verwendete, um im Falle grobkörniger Granite einen einwandfreien Durchschnittswert festzulegen. Bei verschiedenen Mineralien wurden Uranbestimmungen durchgeführt. So wurde dieses Element in Zirkonvorkommen mit Hilfe des Absorptionsspektrums nachgewiesen.[85]

[80] *Ch. Sn. Piggot*, Radium in Rocks V. Amer. J. Sci. **35** A, 227 (1938).

[81] *J. H. L. Poole* und *J. Joly*, The Radioaktivity of Basalts and other Rocks. Philos. Mag. J. Sci. **XLVIII**, 819 (1924). — Vgl. auch: *H. Graeven* und *G. Kirsch*, Über die Radioaktivität der Granite Südfinnlands. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **141**, 521 (1932).

[82] *W. Wahl*, Altersvergleich der Orogenesen. Geol. Rdsch. **34**, 209 (1943).

[83] *H. P. Cornelius*, Über Auftreten und Mineralführung der Pegmatite im Veltlin und seinen Nachbartälern. Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1928**, 281.

[84] *J. Hoffmann*, Uran in Gesteinen des Erzgebirgsbruches. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **148**, 189 (1939).

[85] *O. Weigel*, Zirkone von Ceylon. Leipzig: R. Noske. 1938.

Auf Grund des Fluoreszenzspektrums konnte bei Fluoriten[86] ein Urangehalt bis zu $7{,}5 \times 10^{-6}$ g/g (Vorkommen: Wölsendorf) und bei einem blauen Baryt von Teplitz[87] ungefähr 1×10^{-5} g U/g festgestellt werden. Mit Hilfe der fluoreszenzanalytischen Methode von *Fr. Hernegger* wurde bei Scheeliten von Zinnwald[88] 3×10^{-5} g U, bei einem Apatit von Jumilla[88] (Spanien) 1×10^{-5} g Uran/g, bei Glasopalen[89] aus Pegmatiten (Spitzkopje, Südwestafrika) bis 6×10^{-4} g Uran/g und bei Steinsalz[90] bis 1×10^{-9} g Uran pro Gramm Mineral bestimmt.

In Orthiten (Allaniten) und in Monaziten ist das Uran in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-4} g/g enthalten und kann gerade noch durch mikroanalytische Methoden erfaßt werden.

Über das Vorkommen von *Thorium* in Gesteinen sind wir durch Untersuchungen von *Joly*[91] und *Hevesy*[92] orientiert. Eruptivgesteine haben im Durchschnitt $1{,}3 \times 10^{-5}$ g Thorium, tonige Sedimente $1{,}14 \times 10^{-5}$ g Thorium pro Gramm Gestein. Als besonders interessant erwies sich das Auftreten von Helium in Mineralien und Gesteinen. *H. J. Born*[93] glaubt auf Grund der Heliumgehalte in Sylvin und im blauen Steinsalz einen Zusammenhang zwischen dem Helium-Blei- und Radiumgehalt in dem Sinne annehmen zu können, daß Sylvin und blaues Steinsalz unter Mitwirkung radiumreicher Tiefenwässer umkristallisiert sind und bei dieser Bildungsweise Ra D eingebaut haben. Das Ra D soll die Heliumbildung und die Verfärbung bewirkt haben. Von *Fr. Koczi*[94] wurde aber im blauen Steinsalz kein größerer Heliumgehalt als im farb-

---

[86] *H. Haberlandt, B. Karlik* und *K. Przibram*, Zur Fluoreszenz des Fluorits, IV. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **144**, 135 (1935).

[87] *H. Haberlandt*, Über die sogenannten Radiobaryte von Teplitz und Karlsbad. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **147**, 415 (1938). — Vgl. dazu: *J. Hoffmann*, Uran im nördlichen Teil des Erzgebirgsbruches. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **150**, 16 (1941).

[88] Siehe die von *Fr. Hernegger* durchgeführten Uranbestimmungen in der Arbeit von *H. Haberlandt*, Lumineszenzanalyse und Lagerstättenforschung. Z. prakt. Geol. **1942**, 101.

[89] *H. Haberlandt* und *Fr. Hernegger*, Uranbestimmungen bei Glasopalen. Erscheint in S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **1947**.

[90] *E. Kemeny*, Uran und Radiumgehalt von Steinsalz und Sylvin. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **150**, 193 (1941).

[91] *J. Joly*, On the Distribution of Thorium in the Earths Surface Materials. Philos. Mag. J. Sci. (6) **18** (1909). — *J. Joly*, The Amount of Thorium in Sedimentary Rocks, II. Philos. Mag. J. Sci. (6) **20**, 353 (1910).

[92] *G. v. Hevesy*, Chemical Analysis by X-Rays and its Applications 1932.

[93] *H. J. Born*, Geochemische Zusammenhänge zwischen Helium-, Blei- und Radiumvorkommen in deutschen Salzlagerstätten. Kali **30**, 41 (1936).

[94] *Fr. Koczi*, Heliumbestimmungen an Steinsalz und Sylvin. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **148**, 89 (1939). — *Paneth* und Mitarbeiter, Z. physik. Chem., Abt. A **1**, 188 (1928). — *R. J. Strutt*, Proc. Roy. Soc. (London) **81**, 278 (1908).

losen Steinsalz gefunden. Von großer wissenschaftlicher Bedeutung ist der Heliumgehalt des Minerals Beryll, der im allgemeinen mit dem Bildungsalter zunimmt, ohne daß sich eine direkte Beziehung zu der radioaktiven Zerfallszeit aufstellen läßt.[95] Da sich beim Beryll keine Alphastrahlung nachweisen läßt,[96] muß angenommen werden, daß die Ursache der Heliumbildung in einer von außen kommenden Strahlung (Höhenstrahlung oder Gammastrahlung radioaktiver Nebengesteine oder Mineralien) zu suchen ist. Nach *Goldschmidt*[97] zeigt sich ein auffallend tiefes Häufigkeitsminimum beim Lithium, Beryllium und beim Bor, das für das ganze Universum Geltung haben soll und als Phänomen der Kernphysik gedeutet wird.

Das *Cadmium* und das *Quecksilber* gehören zu den Spurenelementen, die sich in Sedimenten in erheblich größerer Menge finden als in den Eruptivgesteinen. Während das Cadmium in Phosphoriten bis zu einer Menge von 10^{-4} g pro Gramm angereichert ist und das Quecksilber in tonig-sandigen Sedimenten bis zu einer Menge von $1{,}4 \times 10^{-6}$ g pro Gramm vorkommt,[98, 99] konzentriert sich das Cadmium in magmatischen Silikatgesteinen nur selten (in Labradorgesteinen des westlichen Norwegens bis 5×10^{-6} g/g) und der durchschnittliche Quecksilbergehalt der Eruptivgesteine liegt nach *Goldschmidt* unter 1×10^{-7} g/g. Dieser relative Reichtum der Sedimente an Quecksilber könnte nach *Goldschmidt* „darin begründet sein, daß der Quecksilbergehalt der Sedimentgesteine nicht allein aus Verwitterungsprodukten der Eruptivgesteine stammt, sondern größtenteils auch aus Entgasungsprodukten des Erdballs, wie vulkanische Exhalationen, Thermalquellen, Verwitterungsprodukte von Erzgängen. Es wäre dies sehr wohl vereinbar mit den geologischen Erfahrungen über die Verknüpfung von Quecksilber-Lagerstätten mit Thermalquellen". Bemerkenswert ist auch das verhältnismäßig junge Alter der Quecksilberlagerstätten.

So wie es geochemische Leitelemente, z. B. seltene Erden, gibt, deren Verteilung in einer bestimmten Abhängigkeit von der Bildungsweise

---

[95] *Lord Rayleigh*, Beryllium and Helium, I. The Helium contained in Beryls of varied Geological Age. Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **142**, 370 (1933).

[96] *H. J. Born*, Der Heliumgehalt nicht alpha-strahlender Mineralien und seine Deutung. Naturwiss. **24**, 73 (1935). — *H. J. Walke*, The helium contend of beryls. Physiologic. Rev. **47**, 969 (1935). — *E. S. Burkser*, *N. P. Kapustin* und *V. Kondogury*, Helium, Radium and Thorium in Beryllium minerals of the USSR. C. R. (Doklady) Acad. Sci. USSR. **4**, 193 (1937).

[97] *V. M. Goldschmidt*, Probleme und Methoden der Geochemie. Gerlands Beiträge zur Geophysik. **15**, 38, 44 (1926).

[98] *V. M. Goldschmidt*, Geochemische Verteilungsgesetze, IX. Oslo. 1938.

[99] *A. Stock* und *F. Cucuel*, Die Verbreitung des Quecksilbers. Naturwiss. **22**, 390 (1934).

der Mineralien steht, in denen diese Leitelemente vorkommen, so gibt es auch in Erzen eine Reihe von bestimmten Spurenelementen, die einen wichtigen Hinweis auf die Entstehung der betreffenden Erzlagerstätten geben können.

So untersucht *P. E. Auger*[100] die Verteilung seltener Elemente in den Pyriten der kanadischen Goldlagerstätten und findet eine Abhängigkeit vom Lagerstättentypus und von der Bildungstemperatur, dagegen nicht vom Nebengestein. Außerdem zeigt sich eine lokal bedingte Vorherrschaft bestimmter Spurenelemente über andere. *C. W. Carstens*[101] stellt folgende Gesetzmäßigkeiten in der Verteilung von Schwermetallen und Phosphor in norwegischen Schwefelkiesen fest. Hydrothermale Vorkommen haben durchschnittlich weniger als 0,1% Mangan, sedimentäre Pyrite mehr als 0,1% Mn. Dagegen ist in hydrothermalen Vorkommen mehr Silber, Kupfer und Zink zu finden als in sedimentären Schwefelkiesen, während letztere mehr Phosphor enthalten. *Fr. Hegemann*[102] versucht den Kobalt- und Nickelgehalt der verschiedensten Pyritvorkommen zur Bestimmung der Bildungsweise heranzuziehen. Geringe Nickelgehalte und höhere an Kobalt sollen für hochtemperierte Lagerstätten kennzeichnend sein. Eine „*Niveaubeständigkeit*" der Co- und Ni-Gehalte soll auf sedimentäre Entstehung der Pyritlagerstätten hinweisen. Die Ergebnisse *Hegemanns* sind leider nicht überzeugend, da sich bei Lagerstätten in metamorphen Gesteinen die Verhältnisse sehr komplizieren und die Bestimmung des Nickel- und Kobaltgehaltes allein nicht ausreicht, um zu eindeutigen Schlüssen zu kommen. Die Resultate von *Carstens* haben den Vorteil der Berücksichtigung einer größeren Zahl von Spurenelementen.

Sowohl von russischen[103] als auch von amerikanischen[104] und norwegischen Geochemikern wurden die seltenen Leitelemente in verschiedenen Zinkblendevorkommen in guter Übereinstimmung der Ergebnisse festgelegt. Hochthermal gebildete Zinkblenden sind durch einen Mangan-, Kobalt- und Indiumgehalt charakterisiert, während der Gallium-

---

[100] *P. E. Auger*, Zoning an district variations of the minor elements in pyrite of Canadian Gold Deposits. Econ. Geol. **36**, 401 (1941).

[101] *C. W. Carstens*, Ein neuer Beitrag zur geochemischen Charakteristik norwegischer Schwefelkiese. Kong. norske Vidensk. Selsk., Forh. **15**, 1 (1941).

[102] *Fr. Hegemann*, Die geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im Pyrit. Z. angew. Mineral. **4**, 121 (1943). — Vgl. auch *Fr. Rost*, ebenda **2**, 1 (1939).

[103] Siehe vor allem die Arbeiten von *N. M. Prokopenko* und Mitarbeitern über das Vorkommen von Indium in verschiedenen metallogenetischen Zyklen auf russischen Lagerstätten. C. R. (Doklady) Acad. Sci. USSR **31**, 16, 19, 22 (1941). Bull. Acad. Sci. URSS., Ser. geol. Nr. 2, 335, 341 (1938).

[104] *L. C. Graton* and *G. A. Harcourt*, Spectroscopic evidence on origin of ores of Mississippi Valley type. Econ. Geol. **30**, 800 (1935). — *R. E. Stoiber*, Minor elements in sphalerite. Econ. Geol. **35**, 501 (1940).

und Germaniumgehalt klein ist und Quecksilber sowie Thallium bei diesen Vorkommen nicht nachgewiesen werden kann. Niedrige Bildungstemperatur bildet die Voraussetzung für das Auftreten der zuletzt genannten Elemente. Diese Gesetzmäßigkeit ist bei ganz verschiedener Fundorten feststellbar, wobei lokale Eigentümlichkeiten vorkommen können.

So ist bei norwegischen und amerikanischen Zinkblenden ein Indiumgehalt für mesothermale, bei russischen für hypothermale Bildung kennzeichnend. Alpine perimagmatische, auch apomagmatisch entstandene Vorkommen enthalten nach *Tornquist*[105] Arsen. Nach *Prokopenko* ist bei russischen Zinkblenden ein Indiumgehalt besonders bei dunklen, eisenreichen Varietäten zu finden, die arm an Germanium sind. Außerdem konnte *Prokopenko* Beziehungen des Indiumgehaltes zu granitischen bzw. granodioritischen Eruptivgesteinen feststellen. Norwegische Vorkommen enthalten nach *Oftedal*[106] Galliumgehalte in der Größenordnung von 0,1%, sofern sie nicht bei zu hoher Temperatur gebildet wurden. Manche Zinkblenden erwiesen sich als wismut- und kobalthaltig (norwegische Kontaktvorkommen).

Das Element Wismut kann sich im Bleiglanz außerordentlich anreichern, der dann nicht die gewöhnliche Spaltbarkeit nach dem Würfel, sondern eine solche nach dem Oktaeder erkennen läßt. Nach *Goldschmidt* kann Wismut auch in den Apatit eingehen infolge des ähnlichen Ionenradius von dreiwertigem Wismut und zweiwertigem Calcium.

Merkwürdige Gesetzmäßigkeiten wurden von *Borovik*[107] bezüglich des Gallium- und Vanadingehaltes bei verschiedenen Zinnsteinvorkommen aufgezeigt. Er findet in pegmatitischen Bildungen Gallium, aber kein Vanadin, in solchen auf Quarzgängen Vanadin und nur selten Gallium.

Die Verteilung der Spurenelemente in marinen Sedimenten wird durch den Stoffhaushalt des Meeres geregelt.[108] Sehr wichtig ist die Frage der Uran- bzw. der Radiumanreicherung in bestimmten Tonsedimenten. Nach *Vernadsky*[109] ist die Stabilität von Uranylvanadaten bei Gegenwart von organischen Substanzen für die Urananreicherung maßgebend. Die

---

[105] *A. Tornquist*, Der Arsengehalt in ostalpinen apomagmatischen Blenden und Bleiglanzen. Verh. geol. Bundesanst. Nr. 9, 197 (1930).

[106] *I. Oftedal*, Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineralien norwegischer Zinkblende führender Vorkommen. Skrift. Norske Vidensk. Akad. Oslo I. Math.-naturw. Kl. Nr. 8, 103 (1940).

[107] *S. A. Borovik* and *J. D. Gotman*, Content of rate and other elements in the casiterites of different genesis from USSR. C. R. (Doklady) Acad. Sci. USSR **23**, Nr. 4, 351 (1939).

[108] *K. Kalle*, Der Stoffhaushalt des Meeres. Leipzig. 1943.

[109] *W. J. Vernadsky*, Geochemie. Leipzig. 1930. — Derselbe: Les problèmes de la Radiogéologie. Paris. 1935.

organischen Stoffe adsorbieren ebenso wie Kieselsäure- und Tonerdegele Uranverbindungen, wie sie in Form von Vanadaten in Sandsteinen verschiedener Fundorte festgestellt wurden.[110]

In den letzten Jahren wurden im Meerwasser genaue Bestimmungen des Uran-, Radium- und Thoriumgehaltes durchgeführt. Es ergab sich ein durchschnittlicher Gehalt von $1{,}5 \times 10^{-9}$ g Uran pro Gramm oder 1,5 mg Uran pro Kubikzentimeter Meerwasser.[111] Der Gehalt an Thorium[112] wurde zu weniger als 5×10^{-10} g, der von Radium[112] im Durchschnitt zu 1×10^{-16} g pro Gramm Meerwasser festgelegt.

Dabei ist der Gehalt an Radium im Meerwasser 7mal geringer als dem Gleichgewicht Uran/Radium auf Grund des Urangehaltes des Meeres entspricht. Der Grund für diese Radiumarmut ist wahrscheinlich in der gleichzeitigen Ausfällung des Mutterelementes des Radiums, des Ioniums zusammen mit dem Eisenhydroxyd zu suchen. Durch eine ähnliche Ausfällung ist die Verarmung des Meeres an Thorium bewirkt, da das Thorium-Uran-Verhältnis im Meerwasser kleiner als 1 ist, während dasselbe in Sedimenten etwa 2,8 beträgt. Auf Ausfällungs- und Adsorptionserscheinungen beruhen wohl auch verhältnismäßig große Radiumkonzentrationen in Proben vom Meeresboden und in Oberflächenschichten von Mangankonkretionen in Tiefseesedimenten[113] [114]. Diese hohe Radiumkonzentration am Meeresboden ist für die Anreicherung des Tiefseewassers mit Radium-Emanation (Radon) verantwortlich. Dieser Radon-Gehalt ist im Meerwasser annähernd 10mal größer als seinem Gleichgewicht auf Grund des Radiumgehaltes des Meeres entspricht.[115]

Einige Elemente, wie das Jod, das Bor, das Quecksilber und wahrscheinlich auch das Fluor und Beryllium, sind nach der Zusammenstellung von *V. M. Goldschmidt* in Sedimenten häufiger als in Eruptivgesteinen. Beim Bor, Fluor und beim Quecksilber ist die Anreicherung in Sedimenten offenbar auf Entgasungsprodukte und Hydrothermalwassertätigkeit zurückzuführen.

---

[110] Vgl. die Bildung der nordamerikanischen Uran-Vanadiumerze, der Carnotite. — *M. Perutz*, Radioactive Nodules from Devonshire, England. Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr. **51**, 141 (1939). — *W. Schreiter*, V-haltige Kerne im Rotliegenden. Z. dtsch. geol. Ges. **1930**, 41.

[111] *F. Hernegger* und *B. Karlik*, Die quantitative Bestimmung sehr kleiner Uranmengen und der Urangehalt des Meerwassers. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **144**, 217 (1934).

[112] *E. Foeyn*, *B. Karlik*, *H. Pettersson* and *E. Rona*, The Radioactivity of Seawater. Göteborgs Vetensk. Handl. **6**, Nr. 12, 1 (1939).

[113] *H. Pettersson*, Manganese nodules and the chronology of the ocean floor. Göteborgs Vetensk. Handl. **6**, Nr. 8, 43 (1943).

[114] *C. S. Piggot*, Radium content of ocean bottom sediments. Amer. J. Sci. **225**, 229 (1933).

[115] *R. D. Evans*, *A. F. Kip* and *E. G. Moberg*, The Radium an Radon content of Pacific water, life and sediments. Amer. J. Sci. **36**, 192 (1938).

Im Sedimentzyklus folgt das Beryllium den tonigen Substanzen und reichert sich im Rückstand von Graniten und Syeniten an.[116]

Zirkonium findet sich vorwiegend in klastischen Sandsedimenten wegen der Widerstandsfähigkeit des wichtigsten, zirkoniumhaltigen Minerals Zirkon.

Eine Reihe von neuen Arbeiten über seltene Elemente in Sedimenten liegt von *G. Carobbi* und Mitarbeitern vor.[117] Hervorgehoben seien die Kupferanreicherungen in tonigen Sedimenten des toskanischen Apennin, die vielleicht auf Adsorptionswirkungen des Tones beruhen. In bauxitischen Roterden aus Istrien konnte *C. Minguzzi*[118] neben sehr hohen Titangehalten auch hohe Konzentrationen von Vanadin (0,15% V_2O_3) und Chrom (0,37 g Cr_2O_3) neben Gallium, Germanium, seltenen Erdmetallen, Zirkonium, Hafnium, Molybdän, Wolfram, Platinmetallen, Arsen und Antimon feststellen.

Für den Vorgang der Stoffsonderung bei der Sedimentation ist vor allem der Grad der Wasserstoffionenkonzentration und die Höhe des herrschenden Oxydo-Reduktionspotentials maßgebend. Auf die einfachste Formel gebracht, wird als Ausdruck hierfür das sog. Ionenpotential als Verhältnis zwischen Ionisierungszustand und Ionenradius radius (*Cartledge* 1928)[119] mit Erfolg von *Goldschmidt* in der geochemischen Erforschung der Sedimentation angewendet. Stoffe mit mittlerem Ionenpotential lagern in wäßriger Lösung Hydroxylradikale an und werden infolge Hydrolyse als Hydroxyde niedergeschlagen (beispielsweise Cer und Titan). Außerdem ist beim Sedimentationsvorgang das ausgeprägte Sorptionsvermögen toniger Sedimente gegenüber den Alkalimetallen: Kalium, Lithium, Rubidium, Cäsium, sowie das Mitreißvermögen der Hydroxyde von Eisen und von Mangan für Schwermetalle (Pb, Zn, Cu) und für Komplexionen (As, Se, Mo) wesentlich. Besondere Anreicherungen von Selen, Arsen und Blei finden sich in sedimentären Eisenmineralien, von Molybdän in Mangansedimenten, von Zink, Cadmium, Indium und Wismut in Meeresphosphatablagerungen (eine besondere Indiumkonzentration in Eisenspat) und von Vanadin,

---

[116] *R. Pieruccini*, Determinazione spettrografica del berillio in alcune rocce sedimentarie dell' appennino tosco-emiliano. Spectrochim. Acta (Berlin) **2**, 269 (1943).

[117] *G. Carobbi* e. *R. Pieruccini*, Dosatura spettrografica del rame in alcune rocce sedimentarie dell' Appennino toscano ed emiliano. Atti R. Accad. d'Italia, Cl. Fis. Mat. **14**, 161 (1943).

[118] *C. Minguzzi*, Geochimica applicata: sopra i costituenti minori dei „fanghi rossi" provenienti dalla lavorazione delle bauxiti istriane. La Chimica **19** (1943), **21**, Nr. 2, 1.

[119] *G. H. Cartledge*, The Jonic Potential and related Properties. J. Amer. chem. Soc. **50**, 176 (1928).

Uran, Molybdän und Kupfer in bituminösen Substanzen (Faulschlammbildungen).[120]

Ein Gebiet von ganz besonderem Reiz ist das Studium der geochemischen Verhältnisse in Mineralquellen und Thermen unter dem Gesichtspunkt der Spurensuche. Bedeutungsvolle Beziehungen ergeben sich zwischen dem Gehalt der seltenen Elemente bei den Thermen und bei den Mineral- bzw. Erzlagerstätten eines bestimmten Gebietes.

Es besteht die Frage, ob alle Spurenelemente, die in den Mineral- und Erzvorkommen enthalten sind, in ähnlicher Verteilung auch bei den Thermalquellen desselben Gebietes nachgewiesen werden können oder nicht. Klassische Ansätze zu einer zusammenhängenden Darstellung der Beziehungen zwischen der Entstehung von Erzlagerstätten und der Tätigkeit von unterirdischen Thermalwässern wurden schon frühzeitig von *A. Daubree*[121], *De Launay*[122] und *Posepny*[123] aufgestellt. In Österreich ist im Gebiet von Badgastein eine dankbare Erforschungsmöglichkeit der Beziehungen von Thermalquellen zu den mineral- und erzführenden Klüften der benachbarten Goldlagerstätten im Radhausberg gegeben. Bisherige Untersuchungen ergaben bereits bestimmte Zusammenhänge, wie das Vorkommen von Fluorit auf den Erzgängen und in den Thermalspalten und das Auftreten von anderen charakteristischen hydrothermalen seltenen Mineralien im Gebiete des Radhausberges.[124] [125]

Von größtem Interesse sind auch Untersuchungen, die an verschiedenen deutschen radioaktiven Mineralwässern durchgeführt wurden und einen erheblichen, zum Teil unerwarteten Radiumgehalt nachweisen konnten.[126] [127] Insbesondere die Ergebnisse über den Radiumgehalt von

---

[120] Siehe über Vanadin: *K. Jost*, Über den Vanadiumgehalt der Sedimentgesteine und sedimentären Lagerstätten. Chem. d. Erde **7**, 177 (1932). — *A. Archangelsk* und *E. W. Kopcenova*, Über die organische Substanz, den Phosphor und das Vanadium in den Ablagerungen des Schwarzen Meeres. Bull. Acad. Sci. URSS **1930**, 205.

[121] *A. Daubree*, Les eaux souterraines à l'époque actuelle. Paris. 1887.

[122] Die Forschungen von *L. de Launay*, Traité de gites minéraux métallifères (Paris 1913), sind noch immer grundlegend für weitere Forschungen.

[123] *F. Posepny*, Über die Genesis der Erzlagerstätten. Berg- u. hüttenmänn. Jb. Montan. Hochschule Leoben **43**, 1 (1895).

[124] *A. Tornquist*, Mineralquellen und Minerallagerstätten in den Ostalpen. Mitt. Geolog. Ges. Wien **21**, 1 (1928).

[125] Gegenwärtig ist eine größere Untersuchung im Arbeitsprogramm des neuerstandenen Forschungsinstitutes von Badgastein unter der Leitung von Prof. Dr. *F. Scheminzky* im Gange.

[126] *C. Genser*, Radioaktive Heilquellen in Deutschland. Z. dtsch. geol. Ges. **1933**, 482. — Derselbe: Über die Entstehung und die Natur radioaktiver Quellen. Geol. Rdsch. **23**, 188 (1932).

[127] *J. H. Born*, Das Vorkommen von Radium in nord- und mitteldeutschen Tiefenwässern. Naturwiss. **43**, 739 (1935).

Tiefenwässern *H. J. Borns*[127] sind für den Gehalt von Steinsalz an Radium bzw. Blei und Helium und für die Frage der Blaufärbung des Steinsalzes von Bedeutung.

Auch vom Gesichtspunkt der Heilwirkung der Thermen ist eine quantitative Erfassung der darin enthaltenen Spurenelemente erstrebenswert und das um so mehr, da vielfach nur veraltete Analysen vorhanden sind. Das Konzentrationsverhältnis der seltenen Elemente der Mineralquellen und ihrer mineralischen Absätze kann ein Maßstab für die geochemischen Verhältnisse ausklingender magmatischer Tätigkeit sein und in diesem Fall auch den Differenzierungszustand der letzten Ausläufer magmatischer Restlösungen kennzeichnen.[128] In dieser Hinsicht liegt vor allem eine wichtige Arbeit von *L. Strock*[129] vor, welcher das Konzentrationsverhältnis seltener Elemente im Vergleich zu ihrer durchschnittlichen Konzentration in der Lithosphäre spektralanalytisch bestimmt. Bemerkenswert sind Strontium- und Lithiumanreicherungen[130] in Heilquellen, ein Berylliumnachweis[131] in Quellabsätzen und zahlreiche Bestimmungen von Gallium in Thermen.[132] Durch die Feststellung dieser Elemente läßt sich vielleicht auch entscheiden, ob das betreffende Thermalwasser als juveniles Wasser angesprochen werden kann oder nicht. In dieser Beziehung ist auch der Nachweis von Schwermetallen im Mineralwasser von Bedeutung.[133]

Im Anschluß an Forschungen des bedeutenden russischen Geochemikers *Vernadsky*[134] wurde die Bedeutung der lebenden Organismen in der Biosphäre für den Kreislauf der chemischen Elemente und auch für eigenartige Anreicherungen seltener Elemente erkannt. Durch die Tätig-

---

[128] *P. Keßler*, Die Beziehungen von Erzgängen, Tektonik und Vulkanismus zu den bekannten Heilbädern in Süddeutschland. Z. prakt. Geol. **35**, 33, 55 (1927). — *R. Delkeskamp*, Fortschritte auf dem Gebiete der Erforschung von Mineralquellen. Z. prakt. Geol. **16**, 401 (1908).

[129] *L. W. Strock*, Geochemical Data on Saratoga Mineral Waters-Applied in deducing a new Theory of their Origin. Saratoga Spa Nr. 14 (1944). — *L. W. Strock* and *S. Drexler*, Geochemical study of Saratoga mineral water. J. opt. Soc. America **31**, 167 (1941).

[130] *J. Knett*, Die strontiumreichste Heilquelle der Welt? Bad Einöd in Steiermark. Österreichs Kurorte und Heilquellen **1923**, H. 12, 1. — *L. Fresenius* und *R. Fresenius*, Untersuchungen einiger Wiesbadener Quellen. Jb. Nass. Ver. Naturk. **83**, 27 (1936).

[131] *A. Rezek* und *K. Tomic*, Beryllium im Sediment des Mineralwassers der Tempel-Quelle in Rohitsch-Sauerbrunn. Der Balneologe **9**, 9 (1942).

[132] *J. Bardet*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **157**, 224 (1913). — *K. Kuroda*, Das Vorkommen von Gallium in den Mineralquellen von Japan. **15**, 234 (1940).

[133] *E. Abrahamczik*, Zur Bestimmung geringer Mengen von Schwermetallen in Wässern. Mikrochem. **25**, 228 (1938).

[134] *W. J. Vernadsky*, Geochemie. Leipzig. 1930. — *G. Berg*, Das Leben im Stoffhaushalt der Erde. Leipzig. 1936. — *H. G. Backlund*, Zum Werdegang der Erze. Geol. Rdsch. **32**, 60 (1941).

keit von Lebewesen werden solche Konzentrationen im Erdöl, in Ölschiefern und besonders in Kohlen bewirkt. Im Erdöl sind vor allem Kobalt, Nickel und Vanadin[135], ferner Uran und Radium[136] angereichert, ebenso in Ölschiefern Vanadium[137] und in bituminösen Schiefern Uran und Radium.[138] In Steinkohlen sind zahlreiche seltene Elemente in einer Menge enthalten, die weit über ihrem durchschnittlichen Gehalt in der Erdrinde liegt. *V. M. Goldschmidt*[139] hat vor allem beim Germanium (in englischen Steinkohlen bis zum 1600fachen Gehalt gegenüber dem in Gesteinen), ferner beim Arsen, Wismut, Gold, Silber, Rhenium und Beryllium auffallend hohe Anreicherungen gefunden. Für diese Konzentrationen sind sowohl primäre Anreicherungsvorgänge in den Pflanzen als auch sekundäre, wie Auslaugung der leichtlöslichen Stoffe bei der Vermoderung pflanzlicher Substanzen in Humusböden und Adsorptions- bzw. Reduktionswirkungen der Kohle auf die in den zirkulierenden Lösungen enthaltenen Elemente maßgebend.

Das Jod, welches ein typisch disperses Element ist[140], zeigt auffällige Konzentrationen in den Salpeterlagerstätten arider Gebiete und kommt auch in Salzlagern und erdölführenden Horizonten zusammen mit Salz in beachtlichen Mengen vor.[141]

---

[135] *F. Heide*, Naturwiss. **26**, 693 (1938). — *A. Treibs*, Chlorophyll und Häminderivate in organischen Mineralstoffen. Z. angew. Chem. **49**, 682 (1936).

[136] *W. Salomon-Calvi*, Radiumreiche Erdölsohlen. S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. **1931**. — *K. G. Bell*, *C. Goodman* and *W. L. Whitehead*, Radioactivity of sedimentary rocks and associated petroleum. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists **24**, 1529 (1940). — Bezüglich Uran: *V. Unkovskaja*, Détermination de faibles quantités d'uranium par le procède de fluorescence. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS **29**, 380 (1940).

[137] *G. G. Bergmann*, Vanadium in Ölprodukten und bituminösen Gesteinen. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS **29**, 108 (1940). — *G. Assarsson*, Vanadiumgehalt der schwedischen Ölschiefer und das Auftreten des Vanadiums. Geol. Fören. Stockholm Förh. **63**, 182 (1941).

[138] *L. M. Kurbatow*, Die Radioaktivität der Dictyonemaschiefer. 17. Int. Geol. Kongr. (1937) Moskau **4**, 549 (1940).

[139] *V. M. Goldschmidt* und *Cl. Peters*, Über die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-naturwiss. Kl. **3**, 371 (1933). — *V. M. Goldschmidt*, Über das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen und Steinkohlenprodukten. Ebenda Fachgr. IV **1**, 398 (1930). — *V. M. Goldschmidt*, Rare Elements in Coal Ashes. Ind. Eng. Chem., analyt. Edit. **27**, 1000 (1935).

[140] *Vernadsky*, Geochemie a. a. O.

[141] *J. Roeber*, Der Jodgehalt der deutschen Salzlagerstätten. Jb Halleschen Verbandes f. d. Erforsch. d. mitteldtsch. Bodenschätze **16**, 129. N. F. 1938. — Vgl. zu Jod: *Th. v. Fellenberg* et *G. Lunde*, Contribution à la géochimie de l'iode. Norsk. geol. Tidsskr. **9**, 48 (1926). — *K. Krejci-Graf*, Fortschritte der Ölgeologie. Geol. Rdsch. **26**, 1 (1935). — *H. Seifert*, Geochemische Tarnung in anomalen Mischkristallen. Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr., Abt. B **45**, 191, (1934).

Eine merkwürdige asphaltartige Substanz, der sog. Thucholith, ist ein kohlenstoffreiches Gemenge mit Titan, Uran, Thorium, Vanadin, seltenen Erdmetallen und flüchtigen Bestandteilen (CO, CO_2, CH_4, H, N, Edelgase), das merkwürdigerweise in geologisch alten Pegmatitgängen (Kanada)[142] und auf Erzlagerstätten (Boliden)[143] vorkommt.

Die Entstehungsweise dieser sonderbaren Substanz ist umstritten. Während einige Forscher (*H. V. Ellsworth* und *A. H. Labunzoff*)[144] eine anorganische Entstehung annehmen, bringt *H. S. Spence*[145] die Bildung des Thucholiths in Zusammenhang mit dem Auftreten von ölhaltigen Bruchzonen in den kanadischen Pegmatiten. Durch Zersetzung des Erdöls im Kontakt mit Uranpecherz soll sich das vorliegende Produkt gebildet haben. Jedenfalls spricht der bedeutende Vanadingehalt für organische Herkunft, und *H. Backlund* glaubt daher, die Vorkommen in Nordschweden nach seiner Granitisationstheorie auf Umwandlung kohliger Alaunschiefer zurückführen zu können.[146]

Von Wichtigkeit für das „*Abfangen*" von Vanadium, vielleicht auch von anderen seltenen Elementen, ist die Komplexbildung mit hochmolekularen organischen Stoffen, unter denen vor allem die Porphyrine zu nennen sind, die sowohl aus Chlorophyll als auch aus tierischen Derivaten entstehen können und als Komplexverbindungen eine große Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit aufweisen.

Die Anreicherung des Vanadiums im Erdöl und in Ölschiefern ist nach *A. Treibs*[147] und *E. Bader*[148] auf eine Komplexbildung dieses Elements mit Porphyrinen zurückzuführen. In ähnlicher Weise kann auch das Gallium als Porphyrinkomplexsalz angereichert werden, wie das bei einem bestimmten hydrothermalen Kalkspatvorkommen von Deutsch-Altenburg an der Donau bei Wien von mir festgestellt wurde.[149] Hierbei ist eine schön karminrote Komplexverbindung in bestimmten Zonen

---

[142] *H. V. Ellsworth*, Titano-thucholite, a remarkable primary carbon mineral from the vicinity of Parry Sound. Ontario. Amer. Mineralogist **13**, 419 (1928).

[143] *G. Aminoff*, A Titano-Thucholite from the Boliden mine. Geol. Fören. Stockholm Förh. **65**, 31 (1943).

[144] *A. H. Labunzoff*, Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol. **1927**, 617.

[145] *H. S. Spence*, remarkable occurence of thucholite and oil in a pegmatite dyke, parry sound district. Ontario. Amer. Mineralogist **15**, 499 (1930).

[146] Nach persönlichen Mitteilungen von Prof. *H. Backlund*.

[147] *A. Treibs*, l. c. — Vgl. auch: *W. A. Usspenski* und *A. J. Gorskaja*, Natur (Priroda) **27**, Nr. 7/8, 15 (1938).

[148] *E. Bader*, Vanadin in organogenen Sedimenten. Zb. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1937**, 164.

[149] *H. Haberlandt*, Porphyrinkomplexverbindungen als färbende Einlagerungen in hydrothermalen Kalkspatkristallbildungen. Wiener Chemiker-Ztg. **47**, 80 (1944).

von Kalkspatkristallen eingelagert, die sich durch charakteristische Banden im Absorptionsspektrum und durch Emissionsbanden im Fluoreszenzspektrum (im filtrierten ultravioletten Licht) zu erkennen gibt. Das Gallium wurde mit Hilfe des Bogenspektrums sowohl durch Herrn Dr. *Rollwagen* in München als auch unabhängig davon in Wien einwandfrei nachgewiesen. Eine besondere Bedeutung kommt der Anreicherung seltener Stoffe durch Mikroorganismen zu. Solche Vorgänge spielen auch bei der Ausscheidung mineralchemischer Bildungen in Thermalquellen eine Rolle. So wahrscheinlich bei dem manganhaltigen „Reissacherit"-Sediment in den Thermalquellen von Badgastein, in dem zahlreiche seltenere Elemente festgestellt wurden.[150] Besonders in Faulschlammbildungen finden sich interessante Elementanreicherungen, wie im Mansfelder Kupferschiefer Konzentrationen von Molybdän und Rhenium. Da nach *H. Schneiderhoehn*[151] bei der Entstehung dieser Schiefer Schwefelbakterien maßgebend beteiligt waren, müßten diese Spurenelement-Konzentrationen unter diesem Gesichtspunkt untersucht werden. Jedenfalls können die erwähnten Metalle durch den reichlich sich bildenden Schwefelwasserstoff als Sulfide niedergeschlagen werden.

Die neueste praktische Anwendung des Vorkommens von Spurenelementen in Pflanzen ist eine geochemische Aufsuchmethode von Erzlagerstätten mit Hilfe *„bodenanzeigender"* Pflanzen auf Grund des Gehaltes der Pflanzenaschen an Metallen.[152] Schon frühzeitig wurde das Galmeiveilchen (Viola calaminaria) mit einem Zinkgehalt bis über 4% in der Asche als Anzeiger von Zinklagerstätten erkannt. Eine weitere Zinkpflanze ist *Thlaspi calaminare* mit einem Zinkgehalt bis zu 21% ZnO in der Asche. Kupferanzeigend sind einige Laubmoose, und zwar Mielichhoferia nitida und Scopeliphila ligulata. In Pflanzen, welche auf Beryllium führenden Böden der Insel Elba vorkommen, zeigt sich ein deutlicher Berylliumgehalt. Molybdän wurde in Pflanzen im Bereiche des Ottawa-Flusses in der Nähe von Molybdänlagerstätten gefunden, während Pflanzen außerhalb dieser Vorkommen frei von Molybdän waren. Diese

---

[150] *E. Dittler* und *E. Abrahamczik*, Über die mineralischen Absätze der Gasteiner Thermen. Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1938**, 201. — *H. Haberlandt*, Über die Anreicherung seltener Elemente in mineralchemischen Bildungen durch Beimengungen organischer Herkunft. Forsch. u. Fortschr. **20**, 154 (1944).

[151] *H. Schneiderhoehn*, Erzführung und Gefüge des Mansfelder Kupferschiefers. Metall u. Erz **23**, 143 (1926).

[152] *O. v. Linstow*, Bodenanzeigende Pflanzen. Abh. preuß. Geol. Land.-Anst. N. F. H. 114, 1—246 (1929). — *St. v. Thyssen*, Geochemische und pflanzenphysiologische Zusammenhänge im Lichte der angewandten Geophysik. Beitr. angew. Geophysik **10**, 35 (1942). — *Fr. W. Freise*, Pflanzen als Anzeichen für Erzlagerstätten. Z. prakt. Geol. **43**, 109 (1935).

Tatsachen wurden von schwedischen Forschern aufgegriffen und geochemische Prospektionsmethoden ausgearbeitet.[153]

In Finnland wurde von *K. Rankama*[154] der Nickelgehalt von Pflanzenaschen aus dem Bereich einiger finnischer Nickellagerstätten untersucht, wobei der Gehalt von Pflanzen auf Böden mit und ohne Glazialmoränenschutt als Zwischenunterlage verglichen wurde. Dabei ergab sich einwandfrei eine größere Konzentration an Ni in Pflanzen auf moränenfreien Böden über den Nickellagerstätten. Auf Grund einer umfangreichen Untersuchung konnte *J. Babicka*[155] eine bedeutende Anreicherung von Gold in Schachtelhalmen aus dem Bereiche böhmischer Goldvorkommen feststellen, und zwar bis zu 610 g in der Tonne, während Schachtelhalme außerhalb der Lagerstätten kein Gold enthielten. Zwischen Geochemie und Biochemie liegt hier ein merkwürdiges Grenzgebiet vor, dessen nähere Erforschung der Zukunft vorbehalten bleibt.

Nachtrag bei der Korrektur:

Eine Reihe von eingelaufenen Arbeiten ausländischer Forscher, die im Text nicht mehr berücksichtigt werden konnten, sollen hier noch genannt werden.

Asl. Kvalheim und *L. W. Strock*, Spectrochemical Determination of Scandium in Silicate Rocks. Spectrochim. Acta **1**, 221 (1939).

L. W. Strock, Quantitative spectrographic Determination of minor Elements in Zinc Sulphide Ores. Americ. Inst. Min. Metallurg. Eng. Techn. Publ. No. 1866. New York. April 1945.

E. S. Larsen und *N. B. Keevil*, The Distribution of Helium and Radioactivity in Rocks III. Amer. J. Sc. **240**, 204 (1942).

N. B. Keevil, *A. R. Keevil*, *N. W. Ingham* und *G. P. Crombie*, Causes of Variations in Radioactivity Data. Amer. J. Sc. **241**, 345 (1943).

C. Osborne Hutton, The nuclei of pleochroic Haloes. Amer. J. Sc. **245**, 154 (1947).

V. Fr. Hess, Über die von den Gammastrahlen des Quincy-Granites hervorgerufene Ionisation. Act. Phys. Austr. **1**, 7 (1947).

L. H. Ahrens, Quantitative spectrochemical Examination of the minor Constituents in Pollucite. Amer. Mineralog. **30**, 616 (1945).

Geochemical Studies on the Rarer Elements (Lithium, Thallium, Rubidium) in South African Minerals and Rocks. Transact. Geol. Soc. S. Africa **XLVIII**, 75, 207 (1945).

---

[153] *St. Landergren*, Om spektralanalytiska metoder och deras användning vid malmundersökningar och malmprospektering. Tekn. Tidsskr. Bergvetenskap **1939**, 65. — *H. Lundberg*, New Techniques in Geoexploration. Mining and Metallurgy **22**, 257 (1941). — *Th. Vogt*, Verschiedene Arbeiten in Kong. norske Vidensk. Selsk., Forh. **16** (1943). — *St. v. Thyssen*, Geochemische und pflanzenphysiologische Zusammenhänge im Lichte der angewandten Geophysik. Beitr. angew. Geophysik **10**, 35 (1942).

[154] *K. Rankama*, On the Use of trace Elements in some Problems of practical Geology. C. R. Soc. geol. de Finlande **14**, 90 (1940). — Derselbe: Über eine neue Prospektionsmethode. Geol. Rdsch. **32**, 575 (1942).

[155] *J. Babicka*, Gold in Lebewesen. Mikrochem. **31**, 201 (1943).

Versuche zur Darstellung von lipoidlöslichen Sulfonamiden.

Von
H. Lieb.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.

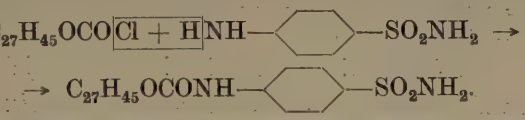
(Eingelangt am 6. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Obwohl die Zahl der bisher dargestellten Verbindungen vom Typus der Sulfonamide schon eine beträchtliche ist, sind darunter nur wenige zu finden, die eine größere Lipoidlöslichkeit aufweisen. Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziel in Angriff genommen, solche Stoffe durch Kondensation von bekannten Sulfonamiden mit verschiedenen lipoiden Stoffen herzustellen, um diese dann auf ihre pharmakologische Wirkung und therapeutische Brauchbarkeit zu prüfen.

Von den lipoiden Stoffen schien uns das *Cholesterin*, sowie der *Cholsäureäthylester* für derartige Kondensationen besonders geeignet. Das Cholesterin wurde zunächst in das Cholesterylchlorid, bzw. -bromid übergeführt und dieses mit den Sulfonamiden durch Verschmelzen oder durch Kochen in verschiedenen Lösungsmitteln zu kondensieren versucht. Während die Reaktion des Cholesterylhalogenids mit den einfachen aromatischen Aminen ohne weiteres gelingt,[1] war dieses mit den Sulfonamiden weder durch direktes Zusammenschmelzen ohne und mit Zusatz, noch in Lösung zu erreichen. Dabei wurden folgende Sulfonamide, verwendet: Prontalbin, Albucid, Sulfapyridin, Sulfathiazol, Prontosilum rubrum. Beim direkten Erhitzen eines innigen Gemisches von Cholesterylchlorid mit dem Sulfonamid auf 180 bis 200° war in keinem Falle eine Halogenwasserstoffabspaltung feststellbar. Ebenso ergebnislos verliefen die Versuche mit Lösungen von beiden Körperklassen in Äthylalkohol oder Isobutylalkohol unter Zusatz von Quecksilberoxyd, Magnesiumoxyd und Kupferpulver. Daher versuchten wir die Kondensation auf einem Umwege zu erreichen. Dazu erschien der *Chlorkohlensäureester des Cholesterins* besonders geeignet, der durch Einwirkung von Phosgen auf

[1] *Lieb*, Liebigs Ann. Chem. **509**, 214 (1934).

Cholesterin leicht darstellbar ist.[2] Schon der erste Versuch mit p-Amino-benzol-sulfonamid *(Prontalbin)* und Cholesterylchlorkohlensäureester in Aceton als Lösungsmittel ergab befriedigende Resultate. Die Kondensation verläuft glatt durch mehrstündiges Kochen der Lösung auf dem Wasserbade, wobei gewöhnlich schon nach 10 bis 15 Minuten das Reaktionsprodukt sich kristallinisch abzuscheiden beginnt. Die aus Alkohol umkristallisierte Substanz schmilzt bei 255 bis 256° unter Zersetzung.



$$C_{27}H_{45}OCO\boxed{Cl + H}NH-C_6H_4-SO_2NH_2 \rightarrow$$

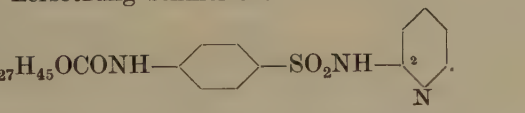
$$\rightarrow C_{27}H_{45}OCONH-C_6H_4-SO_2NH_2. \qquad (I)$$

In analoger Weise ließen sich andere bekannte Sulfonamide mit Cholesterylchlorkohlensäureester kondensieren. In der vorliegenden Arbeit werden noch folgende Verbindungen beschrieben:

Das Kondensationsprodukt mit p-Amino-benzol-sulfonacetamid *(Albucid)* bildet farblose Kristalle, die aus Alkohol umkristallisiert bei 224° unter Zersetzung schmelzen.

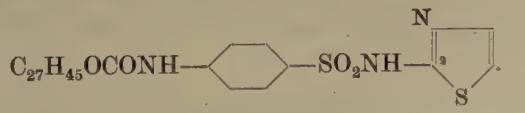
$$C_{27}H_{45}OCONH-C_6H_4-SO_2NH\cdot CO\cdot CH_3. \qquad (II)$$

Das Kondensationsprodukt mit p-Amino-benzol-sulfonamido-pyridin-2 *(Sulfapyridin)* bildet, aus Benzol umkristallisiert, Kristalle, die bei 254 bis 255° unter Zersetzung schmelzen.



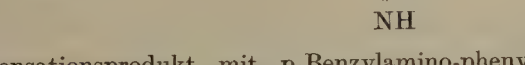
$$C_{27}H_{45}OCONH-C_6H_4-SO_2NH-C_5H_3N \qquad (III)$$

Das Kondensationsprodukt mit p-Amino-benzol-sulfonamido-thiazol-2 (*Sulfathiazol*, auch Cibazol oder Eleudron genannt).



$$C_{27}H_{45}OCONH-C_6H_4-SO_2NH-C_3H_2NS \qquad (IV)$$

Das Kondensationsprodukt mit p-Amino-benzol-sulfonamido-guanidin *(Sulfaguanidin)* bildet farblose Kristalle vom Schmp. 201°.

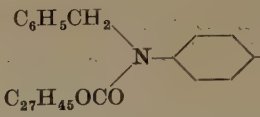


$$C_{27}H_{45}OCONH\cdot C_6H_4\cdot SO_2NH\,C(=NH)-NH_2. \qquad (V)$$

Das Kondensationsprodukt mit p-Benzylamino-phenyl-sulfonamid *(Septazin)* bildet, aus Äthylalkohol umkristallisiert, farblose Blättchen vom Schmp. 108°. In diesem Falle sind beide H-Atome der Aminogruppe ersetzt.

---

[2] Mh. Chem. **65**, 141 (1934); Z. physiol. Chem. **130**, 335 (1923).

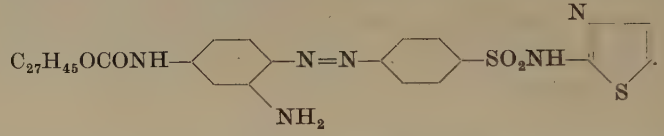


(VI)

Bei der Kondensation von 4-Sulfonamido-2′,4′-diamino-azobenzol *(Prontosilum rubrum)* mit Cholesterylchlorkohlensäureester reagierten beide Aminogruppen des Benzolkerns mit je einem Molekül des Esters unter Bildung eines in orangeroten Nadeln kristallisierenden Produktes vom Zersetzungspunkt 244°.

$$(C_{27}H_{45}OCONH)_2 \cdot C_6H_3N{=}N \cdot C_6H_4SO_2NH_2. \qquad \text{(VII)}$$

Bei der Kondensation mit *2,4-Diamino-azobenzol-sulfonamido-thiazol*-2 reagiert nur *eine* Aminogruppe des Benzolkerns mit dem Cholesterylchlorkohlensäureester unter Bildung von braunroten prismatischen, bei 236° sich zersetzenden Kristallen.



(VII)

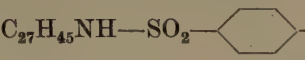
Die erhaltenen Kondensationsprodukte zeigen gutes Kristallvermögen, sind in Wasser unlöslich, in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, insbesondere in Alkohol mehr oder minder leicht löslich, in Aceton aber sehr schwer löslich. Sie lösen sich gut in Olivenöl oder Oleum camphoratum.

Da die Beständigkeit dieser Präparate für die therapeutische Brauchbarkeit von Bedeutung ist, wurde am p-Cholesteryl-carbamino-phenylsulfonamid die *Verseifungsgeschwindigkeit* untersucht. Die Verseifung wurde mit alkoholischer Kalilauge vorgenommen und das dabei in Freiheit gesetzte Cholesterin durch Fällung mit Digitonin von Zeit zu Zeit bestimmt. Es ergab sich, daß nach etwa 15stündigem Kochen auf dem Wasserbad die Spaltung vollständig war. Demnach erfolgt in diesem Falle die Spaltung wesentlich rascher als die der einfachen Cholesterinfettsäureester, die oft erst durch mehrtägiges Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge vollständig verseifbar sind.

Da die Verknüpfung des Cholesterins über Cholesterylhalogenid mit Sulfonamiden nicht gelungen war, versuchten wir diese über das *Cholesterylamin* mit Sulfochloriden zu erreichen. Die Darstellung des Cholesterylamins, das wir zunächst durch Erhitzen von Cholesterylchlorid mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr darzustellen versuchten, dabei jedoch nur geringe Ausbeuten erzielten, erfolgte dann durch Reduktion des Oxims des Cholestenons mit Natriumalkoholat nach *Windaus*.[3]

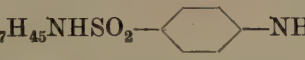
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3051 (1911); **39**, 518 (1906).

Die Kondensation des Cholesterylamins wurde zuerst mit p-Toluolsulfochlorid versucht und gelang, wie zu erwarten war, durch Erhitzen äquimolekularer Mengen der beiden Stoffe in Aceton als Lösungsmittel. Das aus Alkohol gewonnene Produkt bildet farblose Stäbchen vom Schmp. 138°.



(IX)

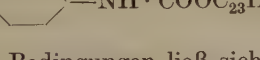
Die Kondensation von Cholesterylamin mit p-Acetamino-benzolsulfochlorid wurde in Benzol als Lösungsmittel durch längeres Kochen erreicht. Das aus Alkohol umkristallisierte Produkt bildet farblose Nadeln vom Schmp. 164°.



(X)

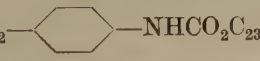
Außerdem wurde auch noch das Kondensationsprodukt von Cholesterylamin mit p-Nitrobenzoylchlorid dargestellt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Kondensation von Sulfonamiden mit *Chlorkohlensäure-cholsäureäthylester* durchgeführt. Ebenso wie die einfachen Amine und Phenole,[4] reagieren auch die Sulfonamide mit diesem Ester. Die Kondensation vollzieht sich bei längerem Kochen äquimolekularer Mengen beider Stoffe in Aceton oder Äthylalkohol unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Auf diese Weise wurde das Kondensationsprodukt von p-Aminobenzol-sulfonamid *(Prontalbin)* mit Chlorkohlensäure-cholsäureäthylester erhalten. Es bildet eine aus Alkohol in farblosen Nadeln kristallisierende Substanz vom Schmp. 258°.



(XI)

Unter den gleichen Bedingungen ließ sich p-Acetaminobenzol-sulfonamid *(Albucid)* zu einer in Prismen kristallisierenden Verbindung vom Schmp. 259° kondensieren.

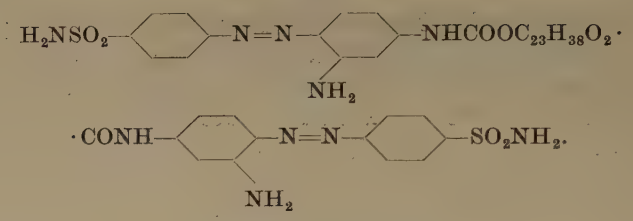


(XII)

Die Kondensation von *Prontosilum rubrum*, d. i. 2,4-Diamino-azobenzol-4′-sulfonamid mit den Cholsäureestern nahm einen nicht vorausgesehenen Verlauf. Es reagierte ein Molekül des Esters unter Chlorwasserstoffabspaltung mit einem Molekül des Sulfonamids, während eine Aminogruppe eines zweiten Moleküls des Sulfonamids mit der Estergruppe der Cholsäure unter Abspaltung von Äthylalkohol in säureamidartige Verknüpfung trat. Das aus Alkohol erhaltene Produkt bildet rote, bei 250° schmelzende Kristallnadeln.

---

[4] Mh. Chem. 66, 169 (1935).



(XIII)

Experimenteller Teil.

Unter Mitwirkung von **H. Folkmann, F. Petuely** und **H. Puxkandl.**

I. p-Cholesterylcarbamino-phenyl-sulfonamid.

2 g Prontalbin und 5,2 g Cholesterylchlorkohlensäureester werden in 50 ccm Aceton gelöst und $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Schon nach 15 Minuten beginnt sich die Lösung zu trüben und das Reaktionsprodukt scheidet sich langsam kristallinisch ab. Es wurde dreimal aus Alkohol umkristallisiert. Die farblosen Kristalle schmelzen unter Zersetzung bei 255 bis 256°, wobei schon bei 249° Bräunung auftritt. Die Substanz ist in Äthyl- und Isobutylalkohol sowie in Benzol in der Wärme gut löslich, in Aceton, Äther, Chloroform sehr schwer löslich. Ausbeute etwa 75%.

$C_{34}H_{52}O_4N_2S$ Ber. C 69,82, H 8,96. Gef. C 69,72, H 8,40.

II. p-Cholesterylcarbamino-phenyl-sulfonacetamid.

Eine Lösung äquimolekularer Mengen von Albucid und Cholesterylchlorkohlensäureester werden eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Schon während des Erhitzens beginnt die Abscheidung des Reaktionsproduktes. Das nach dem Erkalten in sehr guter Ausbeute gewonnene Produkt bildet farblose Nadeln, die einen Zersetzungspunkt von 182° aufweisen. Es zeigt analoge Löslichkeitsverhältnisse wie Substanz I.

$C_{36}H_{54}O_5N_2S$ Ber. C 68,95, H 8,68, N 4,47.
Gef. C 68,55, H 8,30, N 4,46.

III. p-Cholesterylcarbamino-phenyl-sulfonamido-pyridin-2.

Eine Lösung von 10 g Sulfapyridin und 18 g des Cholesterylesters in 50 ccm Aceton werden unter Rückfluß längere Zeit erhitzt. Schon nach 5 Minuten beginnt sich die Lösung unter Abscheidung von farblosen Kristallen zu trüben. Das Reaktionsprodukt wird dann mit Aceton gewaschen und dreimal aus Benzol umkristallisiert. Zersetzungspunkt 254 bis 255°.

Die Substanz ist in Methyl-, Äthyl- und Isobutylalkohol, ferner in Eisessig, Benzol, Chloroform, sowie auch in Triolein, besonders in der Hitze gut löslich.

$C_{39}H_{55}O_4N_3S$ Ber. C 70,76, H 8,38. Gef. C 70,50, H 8,18.

IV. p-Cholesterylcarbamino-phenylsulfonamido-thiazol-2.

Eine Lösung von 2 g Sulfathiazol und 3,4 g Cholesterylchlorkohlensäureester lieferten bei halbstündigem Erhitzen in 30 ccm Aceton das gewünschte Kondensationsprodukt in 70%iger Ausbeute. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte es einen Zersetzungspunkt von 257°, wobei Bräunung schon bei 255° auftrat. Es ist in Äthylalkohol, Amylalkohol, Isobutylalkohol, Eisessig, Xylol, Triolein, besonders in der Wärme löslich.

$C_{37}H_{53}O_4N_3S$ Ber. C 66,53, H 8,00, N 6,29.
Gef. C 66,34, H 7,91, N 6,16.

V. p-Cholesterylcarbamino-phenylsulfonamido-guanidin.

Eine Lösung von 0,43 g Sulfaguanidin und 1 g Cholesteryl-chlorkohlensäureester in 30 ccm Aceton lieferte bei $^1/_2$stündigem Kochen, indem sich schon in der Hitze Kristalle abzuscheiden begannen, das in farblosen Prismen kristallisierende Kondensationsprodukt, das bei 201° unter Zersetzung schmilzt. Es ist in Äthylalkohol sehr schwer löslich, in Aceton, Chloroform, Benzol praktisch unlöslich und nur in heißem Nitrobenzol leicht löslich. Daher wurde die bei der Kondensation erhaltene Kristallmasse nur durch Waschen mit Aceton, bzw. Äther gereinigt.

$C_{35}H_{54}O_4N_4S$ Ber. C 68,03, H 7,29, N 9,08.
Gef. C 67,87, H 7,51, N 9,27.

VI. Cholesterylchlorkohlensäureester und Septazin.

Eine Lösung von 2 g des Cholesterylesters und 1,3 g Septazin (p-Benzylamino-phenylsulfonamid) in 50 ccm Aceton wird eine Stunde lang erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Kristallplättchen ab, die nach mehrmalogem Umkristallisieren aus Alkohol bei 108° schmelzen. Die Substanz ist in heißem Methyl-und Äthylalkohol sowie auch in heißem Aceton löslich, in Benzol, Chloroform praktisch unlöslich.

$C_{41}H_{58}O_4N_2S$ Ber. N 4,15. Gef. N 3,90 (nach *Kjeldahl*).

VII. Cholesterylchlorkohlensäureester und Prontosilum rubrum.

Eine Lösung von 4,48 g des Cholesterylesters und 2,91 g Prontosilum rubrum (4-Sulfonamido-2′,4′-diaminoazobenzol) in Aceton wurde 2 Stunden lang gekocht, wobei sie sich allmählich unter Abscheidung des roten Reaktionsproduktes trübte. Das Aceton wurde abdestilliert, der Rückstand in Benzol gelöst, vom Unlöslichen abfiltriert und die benzolische Lösung eingeengt. Der Rückstand wurde mehrmals aus Essigsäureäthylester umkristallisiert, mit Aceton gewaschen und dann noch einmal aus Essigester umkristallisiert. Die nun orange gefärbten Kristall-

nadeln schmolzen bei 244°. Die Substanz ist in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Essigsäureäthylester in der Wärme leicht löslich, in Alkohol jedoch auch in der Hitze nur wenig löslich. In Kampheröl ist sie zwar in der Wärme löslich, scheidet sich jedoch in der Kälte größtenteils ab.

$C_{67}H_{101}O_6N_5S$ Ber. C 72,85, H 9,22, N 6,34, S 2,90.
Gef. C 72,80, H 8,94, N 6,42, S 2,72.
(Mikro-S-Bestimmung nach *Zimmermann*.)

VIII. Cholesterylchlorkohlensäureester und 2,4-Diaminoazobenzol-sulfonamido-thiazol-2.

Das hierfür verwendete Thiazolderivat wurde durch Diazotieren von Sulfathiazol gewonnen. 10 g davon wurden in 30 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 2,8 g Natriumnitrit langsam zugesetzt. Dann wurde eine Lösung von m-Phenylendiamin zugegeben und mit Natronlauge neutralisiert. Der entstandene braunrote Niederschlag wurde aus Wasser umkristallisiert. Die rote, kristallinische Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 199°. Sie ist in heißem Alkohol und Aceton gut löslich, schwerer löslich in Benzol und Chloroform.

$C_{15}H_{14}O_2N_6S_2$ Ber. N 22,44. Gef. N 22,63.

Für die Synthese mit dem Cholesterylester wurden 1 g desselben und 0,5 g des 2,4-Diaminoazobenzol-sulfonamidothiazol in der erforderlichen Menge Äthylalkohol gelöst und einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Einengen und Abkühlen schied sich das Kondensationsprodukt in braunroten Kriställchen und Drusen ab. Durch mehrmaliges Waschen mit einem Gemisch von Alkohol und Äther und Umkristallisieren aus Äthylalkohol wurde die Substanz gereinigt. Sie schmilzt bei 236° unter Zersetzung. Sie ist in Äther, Benzol, Aceton unlöslich, in Methanol und Äthanol und Pyridin, besonders in der Wärme, löslich.

$C_{42}H_{58}O_4N_6S_2$ Ber. N 10,68. Gef. N 10,63 (nach *Kjeldahl*).

IX. Verseifung des p-Cholesterylcarbamino-phenyl-sulfonamids.

14,5 mg der Cholesterylverbindung wurden in 90 ccm Äthanol gelöst, mit 10 ccm alkoholischer Kalilauge versetzt (1,123 g KOH) und unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurden 10 ccm herauspipettiert und in ein Kölbchen mit 20 ccm 0,1 n-HCl gegossen. Dann wurde diese Flüssigkeit dreimal mit je 10 ccm Äther ausgeschüttelt, der Äther mit Natriumsulfat entwässert, abdestilliert und der Rückstand in 10 ccm 96%igem Äthanol gelöst, 2 ccm einer 1%igen alkoholischen Digitoninlösung zugegeben, die Mischung auf dem Wasserbad erwärmt und schließlich 12 Stunden stehengelassen. Der Cholesterin-digitonin-Niederschlag wurde im Filterröhrchen nach *Pregl* gesammelt,

mit Äthanol gewaschen, 15 Minuten bei 100° getrocknet und gewogen. Durch Multiplikation der erhaltenen Gewichtsmenge mit 0,2341 errechnet sich die vorhandene Cholesterinmenge.

Verseifungsdauer in h	mg Digitonid	mg Cholesterin	% Verseifung
1	0,682	0,1658	17,3
2	0,865	0,2454	25,6
3	1,418	0,3455	36,04
4	1,802	0,4381	45,7
5	2,216	0,5388	56,2
6	2,502	0,6082	63,4
9	3,325	0,8082	84,3
10	3,557	0,8647	90,2
13	3,876	0,9424	98,3

X. Kondensation von Cholesterylamin mit p-Toluolsulfochlorid.

Eine Lösung von 3,9 g Cholesterylamin und 1,9 g p-Toluolsulfochlorid in Aceton wurde kurze Zeit erhitzt, die beim Abkühlen ausgeschiedene Masse durch Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt und dabei farblose, stäbchenförmige Kristalle vom Schmp. 135° erhalten. Die Substanz ist in der Kälte in Äther, Chloroform, Toluol, in der Wärme in Aceton, Äthanol gut löslich.

$C_{34}H_{53}O_2NS$ Ber. N 2,60. Gef. N 2,47 (nach *Kjeldahl*).

XI. Kondensation von Cholesterylamin mit p-Acetaminobenzolsulfochlorid.

Eine Lösung von 3,8 g Cholesterylamin und 3,3 g p-Acetaminobenzolsulfochlorid in Benzol wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten farblose Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton bei 164° schmolzen. Die Substanz löst sich in Chloroform und Äther in der Kälte, in Äthanol, Aceton, Benzol erst in der Hitze leicht, ist in Methylalkohol, Petroläther unlöslich.

$C_{35}H_{54}O_3N_2S$ Ber. N 4,81. Gef. N 4,92 (nach *Kjeldahl*).

XII. Cholesterylamin und Nitrobenzoylchlorid.

Eine Lösung von 0,55 g Cholesterylamin und 0,27 g p-Nitrobenzoylchlorid in Aceton wird 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Das beim Erkalten sich ausscheidende Produkt wird aus Äthanol umkristallisiert und bildet farblose Nadeln, die bei 145° schmelzen. Die Substanz ist in Chloroform und Benzol schon in der Kälte leicht löslich, in Methanol, Äthanol, Aceton erst in der Wärme.

$C_{34}H_{50}O_3N_2$ Ber. N 5,24. Gef. N 5,02 (nach *Kjeldahl*).

XIII. Chlorkohlensäure-cholsäureäthylester und Prontalbin.

Aus einer Lösung von 2 g Cholsäureester und 0,68 g Prontalbin in 50 ccm Aceton schied sich schon bei $^1/_4$stündigem Erhitzen das Kondensationsprodukt als farblose Kristallmasse ab. Die aus Äthanol umkristallisierte Substanz schmilzt bei 258°. Sie ist in heißem Methanol und Äthanol gut löslich, in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol unlöslich.

$C_{33}H_{50}O_8N_2S$ Ber. C 62,41, H 7,95, S 5,05.
Gef. C 62,25, H 8,04, S 4,86
(Mikro-S-Bestimmung nach *Zimmermann*).

XIV. Chlorkohlensäure-cholsäureäthylester und Albucid.

Die Kondensation wurde durch einstündiges Kochen einer Lösung von 2 g Cholsäureester mit Albucid in 50 ccm Aceton erzielt. Nach dem Abdestillieren des Acetons ist der Rückstand zunächst ölig, wird aber unter Zugabe von Äthanol kristallinisch. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bildet die Substanz gelblichweiße, prismatische Kriställchen, die bei 251° schmelzen. Sie ist in heißem Methanol, Äthanol und Aceton ziemlich gut löslich, in anderen organischen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich.

$C_{35}H_{52}O_9N_2S$ Ber. C 62,08, H 7,74, N 4,14.
Gef. C 61,97, H 7,88, N 3,83.

XV. Chlorkohlensäure-cholsäureäthylester und Prontosilum rubrum.

Eine Lösung von 2 g Cholsäureester und 1,2 g Prontosilum rubrum in 50 ccm Aceton ergab nach 2stündigem Erhitzen ein Kondensationsprodukt, das sich nach dem Erkalten als purpurroter Niederschlag abschied. Er wurde mit kaltem Aceton gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Die purpurroten Nädelchen schmelzen bei 248° unter Zersetzung. Die Substanz ist in Methanol in der Hitze ziemlich gut löslich, löst sich schwerer in Äthanol und ist in Aceton, Chloroform, Benzol praktisch unlöslich.

$C_{49}H_{62}O_9N_{10}S_2$ Ber. N 14,03. Gef. N 13,95 (nach *Kjeldahl*).

Konstitutionsformeln für den festen Zustand.

Von

F. Machatschki.

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 7. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Seit etwa 15 Jahren benutze ich im kristallchemischen Unterricht Formeln für die Grundstoffe und Verbindungen, aus denen neben dem Formeltypus[1] auch der Strukturtypus[1] bis zu einem gewissen Grade zu entnehmen ist. Das letztere erscheint mir gegenüber den laufenden Bezeichnungen im Strukturbericht, die über die Struktur selbst nichts aussagen und dies offenbar auch nicht bezwecken, ein Vorteil.

Ähnliche Formeln habe ich gelegentlich auch in Veröffentlichungen mit dem besonderen Zweck angepaßten Abänderungen gebraucht.

Ich möchte hier einige Beispiele dafür bringen:

A. Grundstoffe.

Allgemein als E bezeichnet. Im besonderen Falle wird an Stelle des E das Symbol des Grundstoffes eingesetzt.

a) *Dreidimensionale Koordinationsgitter.* Als Index wird in eckiger Klammer rechts oben die Koordinationszahl angeführt; anschließend wird mit kleinen Buchstaben das Kristallsystem gekennzeichnet. So bedeutet $E^{[12]}$ k kubisch-dichteste Kugelpackung, z. B. $Cu^{[12]}$ k für Kupfer, $E^{[6+6]}$ h hexagonal-dichteste Kugelpackung mit 6 näheren und 6 weiter entfernten nächsten Atomnachbarn, z. B. $Zn^{[6+6]}$ h für Zink; $E^{[12]}$ h hexagonal-dichteste Kugelpackung mit annähernd gleichen Abständen der 12 Atomnachbarn (c/a ungefähr 1,633), z. B. $Be^{[12]}$ h für Beryllium. In gleicher Weise bedeutet $E^{[4]}$ k kubisches Grundstoffgitter mit 4-Koordination, z. B. $C^{[4]}$ k für Diamant.

b) *Kettengitter*: $^{1}_{\infty}E^{[2+4]}$ h ist das Zeichen für ein hexagonales Kettengitter mit 2 nächsten Nachbarn innerhalb jeder Kette und 4 weiteren

[1] Beides im Sinne meiner Ausführungen über die Systematik der Mineralien und Verbindungen in Z. Kristallogr. **73**, 171ff. (1930).

Nachbarn in den Nachbarketten, z. B. $^{1}_{\infty}$ $Se^{[2+4]}$ h und $^{1}_{\infty}$ $Te^{[2+4]}$ h für Selen, bzw. Tellur.

c) *Schichtgitter*: $^{2}_{\infty}$ $E^{[3]}$ h, Zeichen für ein hexagonales Grundstoffschichtgitter mit 3-Koordination innerhalb der einzelnen Schicht. Beispiel: $^{2}_{\infty}$ $C^{[3]}$ h für Graphit; analog unter Berücksichtigung der andersartigen Koordinationsverhältnisse (Doppelschichten, die einander stark genähert sind): $^{2}_{\infty}$ $As^{[3+3]}$ rhd für Arsen, abgeleitet aus der allgemeinen Strukturformel $^{2}_{\infty}$ $E^{[3+3]}$ rhd; ebenso $^{2}_{\infty}$ $P^{[3+3]}$ rh für das rhombische Schichtgitter des schwarzen (metallischen) Phosphors. Im Index rechts oben ist dabei ähnlich wie bei den Kettengittern von Selen und Tellur angedeutet, daß sich im Gegensatz zum Graphit beim Phosphor (und noch mehr mit zunehmender Ordnungszahl bei Arsen, Antimon und Wismut) außer den drei nächsten Nachbarn innerhalb der aus 2 Atomlagen bestehenden Schichten im Sinne einer Annäherung an dreidimensionale Koordinationsverhältnisse 3 Atome der folgenden Schicht jedem Atom so stark nähern, daß sie noch zu dessen Koordinationssphäre gerechnet werden können.[2]

Die unter a) angeführten dreidimensionalen Koordinationsgitter müßten ebenso wie bei B folgerichtig durch Vorsetzen des Zeichens $^{3}_{\infty}$ gekennzeichnet werden. Mit Rücksicht auf das Vorherrschen der dreidimensionalen Koordinationsgitter kann aber im allgemeinen darauf verzichtet und die nähere Kennzeichnung durch die Zeichen $^{1}_{\infty}$ und $^{2}_{\infty}$ auf die Ketten- und Schichtgitter beschränkt werden.

d) *Molekülgitter* werden durch Anfügen der Atomzahl des Moleküls als Index rechts unten am Atomsymbol gekennzeichnet. So sind $[E_2]^{[12]}$ k und $[E_2]^{[12]}$ h die Zeichen für kubisch- und hexagonal-dichteste Packungen von zweiatomigen Molekülen, z. B. sind $[N_2]^{[12]}$ k und $[N_2]^{[12]}$ h die Bauformeln für die beiden Strukturtypen des festen Stickstoffs. Entsprechend lautet die Strukturformel für den rhombischen Schwefel $[S_8]^{[4]}$ rh, also rhombisches Gitter, bestehend aus achtatomigen Molekülen mit 4-Koordination der Molekülschwerpunkte.

B. Verbindungen.

Die kristallchemisch verschiedenen Bestandteile werden mit A, B usw. bezeichnet. Bei Ionengittern werden für die Anionen vielfach die Zeichen X usw. benutzt. Man vermeidet dies aber besser, weil zahlreiche Übergänge zwischen Ionengittern und Atomgittern bei gleichbleibendem Auf-

[2] Solche Übergänge zwischen Schicht- und Kettengitter einerseits und dreidimensionalen Koordinationsgittern anderseits sind häufig; so könnte auch für Zink und Cadmium die Bauformel als Schichtgitterformel dargestellt werden ($^{2}_{\infty}$ $Zn^{[6+6]}$ *h*, bzw. $^{2}_{\infty}$ $Cd^{[6+6]}$ *h*), da sich hier der Baucharakter von einer dreidimensionalen hexagonal-dichtesten Kugelpackung stark nach Richtung der Schichtbildung hin verschiebt.

bau bestehen und weil auch (Antisomorphie!) Vertauschungen der Ionenarten vorkommen:

a) *Dreidimensionale Koordinationsgitter.*

(Häufigster Typus.)

1. *Einfache Verbindungen mit nur zwei kristallchemisch verschiedenen Bestandteilen:*

$A^{[6]}\,B^{[6]}\,k$; kubische Steinsalzstruktur mit 6-Koordination, z. B. $Na^{[6]}\,Cl^{[6]}\,k$, $Ba^{[6]}\,O^{[6]}\,k$, $Ti^{[6]}\,C^{[6]}\,k$; mit komplexen Ionen (s. unten) $K^{[6]}\,[CN]^{[6]}\,k$, $[NH_4]^{[6]}\,J^{[6]}\,k$ usw.

$A^{[4]}\,B^{[4]}\,k$; kubische Zinkblendestruktur mit 4-Koordination, z. B. $Zn^{[4]}\,S^{[4]}\,k$.

$A^{[4]}\,B^{[4]}\,h$; hexagonale Wurtzitstruktur mit 4-Koordination, z. B. $Cd^{[4]}\,S^{[4]}\,h$.

$A_2^{[2]}\,B^{[4]}\,k$; kubische Cupritstruktur, z. B. $Cu_2^{[2]}\,O^{[4]}\,k$.

$A^{[6]}\,B_2^{[3]}\,t$; tetragonale Rutilstruktur, z. B. $Mg^{[6]}\,F_2^{[3]}\,t$.

$A^{[8]}\,B_2^{[4]}\,k$; kubische Flußspatstruktur, z. B. $Ce^{[8]}\,O_2^{[4]}\,k$ oder (antisomorph!) $Na_2^{[4]}\,S^{[8]}\,k$.

2. *Verbindungen mit mehr als zwei kristallchemisch verschiedenen Bestandteilen:*

$A_2^{[6]}\,B^{[4]}\,C_4^{[3\,A+1\,B]}\,k$; kubische Spinellstruktur im Idealfall, z. B. $Al_2^{[6]}\,Mg^{[4]}\,O_4^{[3\,Al+1\,Mg]}\,k$.

$A_2^{[6]}\,B^{[4]}\,C_4^{[3\,A+1\,B]}\,rh$; rhombische Olivinstruktur, z. B. $Mg_2^{[6]}\,Si^{[4]}O_4^{[3\,Mg+1\,Si]}\,rh$ oder $Li_2^{[6]}\,Be^{[4]}\,F_4^{[3\,Li+1\,Be]}\,rh$ oder $Al_2^{[6]}\,Be^{[4]}\,O_4^{[3\,Al+1\,Be]}\,rh$.

$A_2^{[12]}\,B^{[6]}\,C_6^{[4\,A+1\,B]}\,k$; Kaliumplatinchloridstruktur, z. B. $K_2^{[12]}\,Pt^{[6]}\,Cl_6^{[4\,K+1\,Pt]}\,k$ oder vereinfacht $K_2^{[12]}\,Pt^{[6]}Cl_6^{[4+1]}\,k$ und analog $K_2^{[12]}\,Si^{[6]}\,F_6^{[4+1]}\,k$.

Innerhalb desselben Formeltypus:

$A^{[12]}\,B^{[6]}\,C_3^{[4\,A+2\,B]}\,k$; kubischer Perowskittyp, z. B. $Na^{[12]}\,Nb^{[6]}\,O_3^{[4+2]}\,k$ oder $K^{[12]}\,Mg^{[6]}\,F_3^{[4+2]}\,k$.

$A^{[9]}\,B^{[3]}\,C_3^{[3\,A+1\,B]}\,rh$; rhombischer Aragonittyp, z. B. $Ba^{[9]}\,C^{[3]}\,O_3^{[3+1]}\,rh$ oder $La^{[9]}\,B^{[3]}\,O_3^{[3+1]}\,rh$.

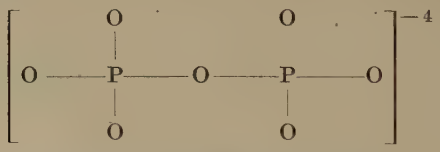
$A^{[6]}\,B^{[3]}\,C_3^{[2\,A+1\,B]}\,rhd$; rhomboedrischer Kalkspattyp, z. B. $Mg^{[6]}\,C^{[3]}\,O_3^{[2+1]}\,rhd$ oder $Na^{[6]}\,N^{[3]}\,O_3^{[2+1]}\,rhd$.

$A^{[6]}\,B^{[6]}\,C_3^{[2\,A+2\,B]}\,rhd$; rhomboedrischer Ilmenittypus, z. B. $Mn^{[6]}\,Ti^{[6]}\,O_3^{[2+2]}\,rhd$.

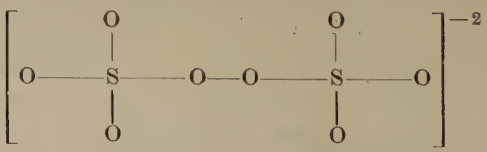
Der Kalkspattyp stellt einen Fall dar, bei dem sich innerhalb eines Ionengitters infolge der zwischen den kleinen, hochgeladenen Kationen und den Anionen auftretenden homöopolaren Bindungskräfte im Gitter

komplexe Anionen geltend machen, wobei diese Anionenkomplexe enger geschlossene Einheiten des Gitters darstellen und auch nach Lösung des Kristallverbandes (wie die Moleküle bei Auflösung von Molekülgittern!) noch erhalten bleiben; in solchen Fällen ist eine andere, darauf hinweisende Schreibweise zu empfehlen, in welcher die Geschlossenheit des Komplexes, z. B. des $[CO_3]^{-2}$-Komplexes betont wird. Man kann die Formel dieses Typus mit Vorteil wie folgt schreiben: $A^{[6]}\,[BC_3]^{[6]}$ rhd, z. B. $Mg^{[6]}\,[CO_3]^{[6]}$. rhd und damit betonen, daß die CO_3-Ionen geschlossene, stabile Einheiten des Gitters bilden und daß jedes der großen Kationen von 6 solchen Komplexen umgeben ist, während innerhalb des Komplexes dem Zentralkation 3 einfache Anionen zugeordnet sind; eine ausführlichere Schreibweise wie z. B. $Mg^{[6\,CO_3]}\,[CO_3]^{[6\,Mg]}$ rhd erübrigt sich.

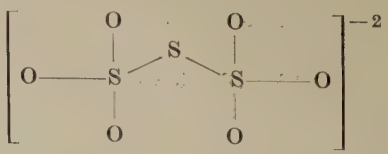
Im Falle des $[CO_3]^{-2}$- oder $[NO_3]^{-1}$-Komplexes oder auch im Falle der tetraedrisch gebauten $[ClO_4]^{-1}$- oder $[SO_4]^{-2}$- oder $[PO_4]^{-3}$-Komplexe handelt es sich um einkernige Komplexe. Es gibt aber auch Komplexe mit mehreren Kernen. Dazu zählen z. B. der Pyrophosphatkomplex $[P_2^{[4]}O_7]^{-4}$:



oder der analog gebaute Disilikatkomplex $[Si_2^{[4]}\,O_7]^{-6}$, in beiden Fällen handelt es sich um Komplexe, die aus zwei miteinander gekoppelten tetraedrischen, einkernigen Komplexen bestehen. Entsprechende Verbindungen sind $Mg_2^{[6]}\,[P_2^{[4]}\,O_7]$ m und $Sc_2^{[6]}\,[Si_2^{[4]}\,O_7]$ m. Ferner wäre hier zu nennen der Persulfatkomplex $[S_2\,O_8]^{-2}$, der aus zwei homöopolar miteinander verbundenen tetraedrischen $[SO_4]$-Gruppen besteht:

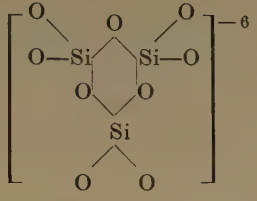


Beispiele: $K_2^{[10\,O]}\,[S_2^{[4]}\,O_8)$ tr und $Cs_2^{[12\,O]}\,[S_2^{[4]}\,O_8]$ m oder auch der Trithionatkomplex $[S_3\,O_6]^{-2}$:



Beispiel: $K_2^{[9\,O]}\,[(S_3)\,O_6]$ rh.

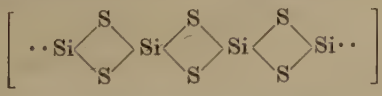
Höherkernige, aber immer noch endliche Komplexe sind meist ringförmig gebaut, z. B. der Komplex $[Si_3^{[4]}\,O_9]^{-6}$ im Benitoit $Ba^{[6+6]}\,Ti^{[6]}\,[Si_3^{[4]}\,O_9]\,h$ oder im Wollastonit $Ca_3^{[8]}\,[Si_3^{[4]}\,O_9]\,tr$:



oder der aus 6 Tetraedern bestehende Ringkomplex $[Si_6^{[4]}\,O_{18}]^{-12}$ im Beryll $H_2O \cdot Al_2^{[6]}\,Be_3^{[4]}\,[Si_6^{[4]}\,O_{18}]\,h$.

Die weiter unten behandelten Komplexe höherer Ordnung haben unendlichen Ketten-, Schicht- oder Gerüstcharakter.

Auch das Auftreten von zweiatomigen Komplexen wird in der Bauformel zum Ausdruck gebracht. Neben dem auf S. 335 erwähnten $[CN]^{-1}$-Komplex (bei Steinsalzstruktur) wären hier als Beispiele die $[S_2]$-Komplexe und ähnliche zu nennen. Die Formel $A^{[6\,B_2]}\,[B_2]^{[6\,A]}\,k$ kennzeichnet den weitverbreiteten Pyrittyp, z. B. $Fe^{[6\,S_2]}\,[S_2]^{[6\,Fe]}\,k$ oder in einfacherer Schreibung $Fe^{[6]}\,[S_2]^{[6]}\,k$. Durch diese Schreibung wird ausgedrückt, daß die beiden Schwefelatome der Formel homöopolar zu $[S_2]$-Gruppen verbunden sind. Ähnlich ist es bei $Co^{[6]}\,[AsS]^{[6]}\,k$. Der Koordinationsindex bezieht sich in diesen Fällen ebenso wie bei $K^{[6]}\,[CN]^{[6]}\,k$ stets auf den zweiatomigen Partner in [ ], der eine geschlossene Einheit im Aufbau der Verbindung darstellt. Wenn auch der Pyrittyp unter den Sulfiden und ähnlichen Verbindungen weit verbreitet ist, so gibt es hier doch auch häufig andere Bautypen. Zahlreiche Disulfide haben z. B. molekular-zweidimensionale Schichtgitter (s. unten) mit selbständigen S^{-2}-Ionen. Beispiele dafür sind $^{2}_{\infty}\,[Mo^{[6]}\,S_2^{[3]}]\,h$ und $^{2}_{\infty}\,[Ti^{[6]}\,S_2^{[3]}]\,h$. In wieder anderen Fällen (SiS_2) liegen unendliche Kettengitter mit tetraedrisch gebauten $[SiS_4]^{-4}$-Einheiten nach dem Schema



vor. Die Bauformel des Siliziumdisulfids ist daher zu schreiben:[3]

$$^{1}_{\infty}\,[Si^{[4]}\,S_2^{[2]}]\,rh.$$

Bei Ionengittern, an deren Aufbau zwei oder mehrere kristallchemisch verschiedene Kationenarten beteiligt sind, ist meist eine so eingehende

[3] *A. Zintl*, Z. phys. Chem. A. **174**, 301, 1935 und *W. Büssem, H. Fischer* und *E. Gruner*, Naturwiss. **23**, 740, 1935.

Schreibweise wie die bisher verwendete nicht nötig. Die Bauformel von $NaNbO_3$ braucht man nicht vollständig nach dem Schema

$$Na^{[12\,O]}\,Nb^{[6\,O]}\,O_3^{[4\,Na\,+\,2\,Nb]}\,k$$

zu schreiben; denn einerseits ist es selbstverständlich, daß in Ionengittern die Koordinationssphären der Kationen von den Anionen gebildet werden, anderseits bezieht sich im Koordinationsindex der Anionen die erste Zahl immer auf die erstgenannten Kationen, die zweite Zahl auf die an zweiter Stelle genannten usw.; es genügt daher zu schreiben:

$$Na^{[12]}\,Nb^{[6]}\,O_3^{[4\,+\,2]}\,k.$$

Auch kann in solchen Fällen in der Regel auf die Angabe der Koordinationszahlen bei den Anionen verzichtet werden.

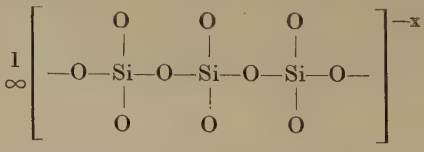
Soll zum Ausdruck gebracht werden, daß die oktaedrischen $[NbO_6]^{-7}$-Gruppen durch Vermittlung der einzelnen O-Ionen zu dreidimensional unendlichen Gerüsten $^{3}_{\infty}[NbO_3]^{-1}$ (siehe unter d!) verbunden sind, in welche die absättigenden Na-Ionen eingebaut sind, so schreibt man die Formel $^{3}_{\infty}\,Na^{[12]}\,[Nb^{[6]}\,O_3]\,k$.

b) *Verbindungen mit Kettenmolekülen oder komplexen Kettenionen.*

Noch innerhalb des oben behandelten Formeltypus ABC_3 fällt der rhombische Enstatittyp $A^{[6]}\,B^{[4]}\,C^{[2\,B]}\,C_2^{[1\,B\,+\,3\,A]}\,rh$, z. B.

$$Mg^{[6]}\,Si^{[4]}\,O^{[2\,Si]}\,O_2^{[1\,Si\,+\,3\,Mg]}\,rh.$$

Die gewöhnliche Summenformel lautet also $MgSiO_3$. Da in sämtlichen Silikaten die Si^{+4}-Ionen tetraedrisch von O^{-2}-Ionen umgeben sind und da im vorliegenden Fall das formelmäßige Verhältnis $Si : O = 1 : 3$ dadurch erreicht wird, daß sich die SiO_4-Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffionen zu unendlichen Anionen von Kettencharakter nach dem Schema:



vereinigen, ist hier als einfache und doch aufschlußreiche Schreibweise die folgende zu empfehlen:

$$^{1}_{\infty}\,Mg^{[6]}\,[Si^{[4]}\,O_3]\,rh.$$

In solchen Fällen bezieht sich also das Zeichen $^{1}_{\infty}$ nicht auf den Kettencharakter der gesamten Verbindung, sondern nur auf den Kettencharakter des komplexen Anions $^{1}_{\infty}\,[Si^{[4]}\,O_3]^{-2}$.

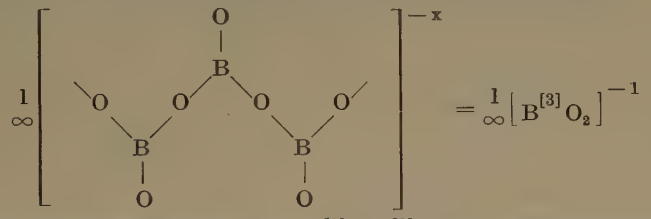
[4] Erstmalig postuliert vom Verfasser (Zbl. Mineral. **1928**, 97) und erstmalig nachgewiesen von *B. Warren* und *W. L. Bragg*, Z. Kristallogr. **69**, 168 (1929).

Ähnliche Verhältnisse liegen vor z. B. beim Diopsid

$$^{1}_{\infty}\,Ca^{[8]}\,Mg^{[6]}\,[Si_2^{[4]}\,O_6]\,m$$

und beim gleichgebauten (isomorphen) Jadeit $^{1}_{\infty}\,Na^{[8]}\,Al^{[6]}\,[Si_2^{[4]}\,O_6]\,m$; dagegen sind bei dem dem $MgSiO_3$ entsprechenden Ca-Metasilikat die SiO_4-Tetraeder zu Dreierringen zusammengefügt (Ringkomplex $[Si_3^{[4]}\,O_9]^{6-}$; s. oben); die Bauformel ist hier somit $Ca_3^{[8]}\,[Si_3^{[4]}\,O_9]\,tr$.

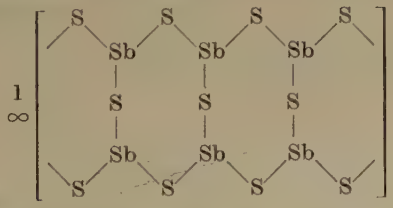
Ein anderer Kettenkomplex[5] ist der Metaboratkomplex in CaB_2O_4; das Kettenion baut sich hier nach folgendem Schema auf:



Die Verbindung ist demnach $^{1}_{\infty}\,Ca^{[8]}\,[B_2^{[3]}\,O_4]\,rh$ zu formulieren.

Alle diese Kettenkomplexe gehören zu den unendlichen Komplexionen höherer Ordnung.

Während sich in diesen Fällen der Kettengittercharakter auf den Bau des Trägers der Struktur, das komplexe Anion, bezieht und die im Kristallgitter parallel gelagerten Ketten durch die größeren Kationen heteropolar zu dreidimensionalen Koordinationsgittern verknüpft sind, bezieht sich im Falle von Sb_2S_3 die Kettenformulierung auf sämtliche Bestandteile der Verbindung. Die Bauformel ist demnach $^{1}_{\infty}\,[Sb_2^{[3]}\,S_3^{[2]}]\,rh$, also unendliches Kettenmolekül, in welchem jedem Sb-Ion 3 S-Ionen zugeordnet sind und diese $[SbS_3]^{-3}$-Gruppen über gemeinsame S-Ionen zu unendlichen Doppelketten vereinigt sind:[6]



c) *Verbindungen mit unendlichen Schichtmolekülen oder komplexen unendlichen Schicht-(Netz-)Ionen.*

Zahlreiche Halogenide und Hydroxyde zweiwertiger Metalle, ebenso Disulfide, Diselenide usw., ordnen sich dem Bauformeltypus $^{2}_{\infty}\,[A^{[6]}\,B_2^{[3]}]\,h$ unter, z. B. $^{2}_{\infty}\,[Cd^{[6]}\,J_2^{[3]}]\,h$ oder $^{2}_{\infty}\,[Mg^{[6]}\,[OH]_2^{[3]}]\,h$. Es handelt sich

[5] Erstmalig nachgewiesen von *W. H. Zachariasen* und *G. E. Ziegler*, Proc. Nat. Ac. Sc. USA **17**, 617, 1931 und Z. Kristallogr. **83**, 354 (1932).

[6] *W. Hofmann*, Z. Kristallogr. **86**, 225 (1933).

hier um unendliche Schichtmoleküle, innerhalb welcher die Kationen hochsymmetrisch (oktaedrisch) von je 6 Anionen (gewöhnlich große, stark polarisierbare Anionen, z. B. Cl^{-1}, Br^{-1}, J^{-1}, S^{-2}, Se^{-2}; aber auch das zweiatomige Dipol-Anion $[OH]^{-1}$) umgeben sind, während den leicht deformierbaren Anionen nur je 3 Kationen einseitig zugeordnet sind. Die Schichtmoleküle werden wie die typischen Kettenmoleküle in paralleler Orientierung im Kristall nur durch die *Van der Waals*schen Kräfte aneinander gebunden.

Ein Schichtmolekülgitter liegt auch beim Bornitrid vor; die Bauformel entspricht dem Schema $^{2}_{\infty}[A^{[3]}\,B^{[3]}]\,h$, ist also $^{2}_{\infty}[B^{[3]}\,N^{[3]}]\,h$; innerhalb des unendlichen Schichtmoleküls sind jedem B 3 N-Atome zugeordnet und umgekehrt.

Bei den beiden folgenden Silikaten liegen komplizierter gebaute unendliche Schichtmoleküle vor:

Kaolin $^{2}_{\infty}\{(OH)_4\,Al_2^{[6]}\,[Si_2^{[4]}\,O_5]\}\,m$
Talk $^{2}_{\infty}\{(OH)_2\,Mg_3^{[6]}\,[Si_4^{[4]}\,O_{10}]\}\,m.$

Die ausführliche Schreibung wäre in diesen Fällen:

Kaolin $^{2}_{\infty}\{(OH)_4^{[2\,Al]}\,Al_2^{[2\,O\,+\,4\,(OH)]}\,[Si_2^{[4\,O]}\,O_3^{[2\,Si]}\,O_2^{[1\,Si\,+\,2\,Al]}]\}\,m$
Talk $^{2}_{\infty}\{(OH)_2^{[3\,Mg]}\,Mg_3^{[4\,O\,+\,2\,(OH)]}\,[Si_4^{[4\,O]}\,O_6^{[2\,Si]}\,O_4^{[1\,Si\,+\,3\,Mg]}]\}\,m.$

In beiden Fällen sind die $[SiO_4]^{-4}$-Gruppen zu größeren unendlichen Komplexen von Schichtcharakter ([ ]) dadurch vereinigt, daß jedes Si^{+4}-Ion 3 der ihm tetraedrisch zugeordneten O^{-2}-Ionen mit verschiedenen benachbarten Si-Ionen gemeinsam hat, wodurch sich das Verhältnis Si : O von 1 : 4 auf 2 : 5 reduziert; durch Ein- oder Anbau zusätzlicher größerer Kationen und Anionen in oder an die Tetraederschicht bauen sich die unendlichen Schichtmoleküle $^{2}_{\infty}\{[\ ]\}$ auf. Im Kristall sind diese unendlichen Schichtmoleküle nach Art der abgegrenzten Moleküle in den Molekülgittern nur durch *Van der Waals*sche Kräfte aneinander gebunden.

In den folgenden Fällen haben ähnlich gebaute Schichten schwach elektronegative Überschußladungen, die im Kristall durch den Einbau von großen Kationen zwischen die Schichten ausgeglichen werden:

$^{2}_{\infty}K^{[12]}\,\{(OH)_2\,Al_2^{[6]}\,[Si_3^{[4]}\,Al^{[4]}\,O_{10}]\}\,m$ Tonerdeglimmer
$^{2}_{\infty}Ca^{[12]}\,\{(OH)_2\,Al_2^{[6]}\,[Si_2^{[4]}\,Al_2^{[4]}\,O_{10}]\}\,m$ Margarit
$^{2}_{\infty}K^{[12]}\,\{(OH)_2\,Mg_3^{[6]}\,[Si_3^{[4]}\,Al^{[4]}\,O_{10}]\}\,m$ Phlogopit.

d) *Die Bauformeln von Verbindungen mit räumlichen dreidimensionalen Komplexionen.*

So wie die kleineren, hochaufgeladenen Kationen mit den Anionen oder dem größeren Teil derselben (Kationen und Anionen I. Art) endliche Komplexe oder unendliche Ketten- und Schichtkomplexe bilden können, können sie auch zu dreidimensional unendlichen Gerüstkomplexen von

wabigem Charakter zusammentreten, in deren reichlich vorhandenen Hohlräumen größere Kationen von niedriger Wertigkeit oder auch zusätzliche Anionen (Kationen und Anionen II. Art) oder auch kleinere Moleküle wie H_2O, NH_3 usw. eingebaut sind. Die Formulierung erfolgt in diesen Fällen wie folgt:

$^3_\infty K^{[6+4]}\ [Al^{[4]}\ Si_3^{[4]}\ O_8]$ m Orthoklas
$^3_\infty Na^{[6]}\ [Al^{[4]}\ Si_3^{[4]}\ O_8]$ m Albit
$^3_\infty Ca^{[6]}\ [Al_2^{[4]}\ Si_2^{[4]}\ O_8]$ m Anorthit
$^3_\infty Na\ [Al^{[4]}\ Si^{[4]}\ O_4]$ h Nephelin
$^3_\infty K\ [Al^{[4]}\ Si_2^{[4]}\ O_6]$ t Leuzit
$^3_\infty Na_4^{[6\,O+1\,Cl]}\ Cl\ [Al_3^{[4]}\ Si_3^{[4]}\ O_{12}]$ k Sodalith
$^3_\infty Na^{[6]}\ [Al^{[4]}\ Si_2^{[4]}\ O_6]\cdot 2\,H_2O$ k Analcim.

In allen diesen Fällen handelt es sich um Silikate mit dreidimensionalen Verbänden von $[SiO_4]^{-4}$-Tetraedern, die über jedes O-Ion mit benachbarten Tetraedern verbunden sind und in denen die Si^{+4}-Ionen in verschiedenem Umfang durch Al^{+3}-Ionen ersetzt sind.[7] Formal würde nichts dagegen sprechen, wenn man auch die Verbindungen, die nach dem früher genannten Perowskittyp oder nach anderen Typen aufgebaut sind, analog formulieren würde; bei der Verbindung $CaTiO_3$ sind z. B. die oktaedrischen $[TiO_6]^{-8}$-Gruppen ebenfalls über jedes O-Ion mit benachbarten gleichartigen Gruppen verbunden; eine Formelschreibung $^3_\infty Ca^{[12]}\ [Ti^{[6]}\ O_3]$ wäre in Erwägung zu ziehen, da aus der Verbindung der TiO_6-Gruppen ein dreidimensionales Gerüst von der Zusammensetzung $\infty\ [Ti^{[6]}\ O_3]$ resultiert. Jedoch besteht gegenüber den Silikaten mit der kleineren Koordinationszahl 4 um die Si^{+4}-Ionen und der geringeren Größe der letzteren insofern ein bedeutender Unterschied, als bei den Silikaten sich der Bindungscharakter zwischen den Si^{+4}-Ionen und den O^{-2}-Ionen stark dem homöopolaren nähert, während dies bei den nach den Perowskittyp gebauten Titanaten, Niobaten usw. in viel geringerem Umfange der Fall ist; zwischen den größeren Ti-(Nb-)Ionen und den O-Ionen herrscht hier heteropolare Bindung.

e) *Verbindungen mit Molekülgittern.*

Unter den anorganischen Stoffen beschränken sich die Molekülgitter auf einige wenige tiefschmelzende Verbindungen; sie beherrschen jedoch

[7] Diese Deutung des Aufbaues des Silikate vom Feldspattypus im weitesten Sinne (Alumosilikate mit kleinen Brechungsindizes und geringer Dichte) wurde vom Verfasser im Zbl. Mineral. **1928**, 97 entwickelt. Wenn in einzelnen chemischen und physikalischen Werken und Zeitschriften (wie z. B. in *J. Eggerts* Lehrbuch der physikalischen Chemie) *E. Schiebold* als Begründer dieser Gedankengänge bezeichnet wird, so beruht dies auf einem Irrtum. Die entsprechenden Strukturen versuchte *E. Schiebold* erst später, basierend auf den Überlegungen des Verfassers, abzuleiten.

das weite Feld der organischen Stoffe. Die Bauformel dieser Stoffe entspricht somit der stereochemischen Molekülformel.

Im Kohlenmonoxyd sind die zweiatomigen Moleküle C—O im Kristallgitter so gruppiert, daß sie eine kubisch-dichteste Kugelpackung bilden; die Formel ist somit analog der des Stickstoffes $[CO]^{[12]}$ k; ähnlich ist es beim Kohlendioxyd O=C=O: die Lage der Schwerpunkte seiner dreiatomigen, geradlinigen Moleküle ist dieselbe wie die der Molekülschwerpunkte des Kohlenmonoxydes, die Bauformel somit: $[O=C=O]^{[12]}$ k.

Im festen Siliziumtetrafluorid liegen wie in Gasform tetraedrisch gebaute $[SiF_4]$-Moleküle vor, deren Schwerpunkte die Positionen eines kubisch-körperzentrierten Gitters mit 8-Koordination einnehmen; die Formel ist deshalb $[SiF_4]^{[8]}$ k.

Die oktaedrisch gebauten As_4O_6, bzw. Sb_4O_6-Moleküle sind im Kristallgitter von As_2O_3 und Sb_2O_3 so angeordnet, daß ihre Molekülschwerpunkte dieselben Positionen einnehmen wie die Kohlenstoffatome im Diamantgitter; es liegt somit tetraedrische 4-Koordination der Molekülschwerpunkte vor und unter Berücksichtigung des Molekülbaues ist daher die Formel $[As_4^{[3[}\,O_6^{[2]}]^{[4]}$ k zu schreiben.

Da von wenigen Ausnahmen abgesehen sich die gegenseitige Lagerung der Moleküle in den Molekülgittern der organischen Verbindungen formelmäßig nicht übersichtlich darstellen läßt und da zudem in diesen Fällen die Eigenschaften der Stoffe im Gegensatz zu den anorganischen Koordinationsverbindungen unvergleichlich mehr durch den Bau der Einzelmoleküle als durch den Kristallbau bestimmt sind, verzichtet man bei den organischen Verbindungen im allgemeinen auf Formulierungen über den Molekularbereich hinaus auch für den festen Zustand. Übersichtliche Formulierungen für den kristallinen Zustand wären nur in den wenigen Fällen möglich, wo, wie z. B. beim Urotropin oder beim Adamantan, die sehr regelmäßig gebauten Moleküle ebenso regelmäßig orientierte Schwerpunktlagen besitzen.

Über die Möglichkeit, Luftmaschinen für Heizzwecke zu verwenden.

Von

H. Mache, w. M. d. österr. Akad. d. Wiss.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Es wird die Frage behandelt, warum die hohen Wirkungsgrade, welche verkehrt durchlaufene Kreisprozesse errechnen lassen, bisher für Gase nicht realisiert werden konnten. Es wird die Meinung begründet, daß auch die Anwendung von Gasen bei Zugrundelegung geeigneter, möglichst Nicht-*Carnot*scher Kreisprozesse Aussichten bietet, die besonders für Heizzwecke praktisch noch nicht voll ausgeschöpft sein dürften.

Ist l die in einem rechtsläufigen Kreisprozeß gewonnene Arbeit und q' die bei einem Umlauf im Ganzen aufgenommene Wärme (beide je kg gerechnet), so nennt man $\eta = \frac{l}{q'}$ den Wirkungsgrad des Kreisprozesses. Er gibt das Verhältnis zwischen der in Arbeit verwandelten Wärme zur zugeführten. Analog kann man $\varepsilon = \frac{1}{\eta} = \frac{q'}{l}$ als den Wirkungsgrad oder die „*Heizwirkung*" desselben, aber linksläufigen Kreisprozesses bezeichnen. Er gibt das Verhältnis zwischen der bei einem Umlauf abgegebenen Wärme und der im Wärmemaß gemessenen Arbeit, die hierbei verbraucht wird.

Was die Wahl des Kreisprozesses anlangt, so sind in thermodynamischer Beziehung an sich alle *reversiblen* Prozesse als vollkommen und als gleichwertig zu betrachten. Werden aber, wie das bei Heizmaschinen die Regel ist, die beiden Grenztemperaturen vorgeschrieben, zwischen denen der Kreisprozeß verlaufen soll — sie seien T' und T —, so hat unter allen rechtsläufigen Kreisprozessen der *Carnot*sche bekanntlich den höchsten Wirkungsgrad,[1] wie man das besonders im Ts-Diagramm ohne weiteres feststellt.

[1] Vgl. aber *A. Loschge*, Wärmekraft- und Wärmearbeitsmaschinen, im Handbuch der Experimentalphysik, Bd. IX/2, S. 25.

Je größer nun η ist, desto kleiner ist ε und umgekehrt. Da man aber im rechtsläufigen Kreisprozeß das Schema einer Wärmekraftmaschine und im linksläufigen das einer Heizmaschine zu erblicken hat, d. h. einer Maschine, die unter Arbeitsverbrauch einem kühleren Körper Wärme entzieht und auf höhere Temperatur hebt, so läßt sich auch folgendes sagen: Je mehr ein Kreisprozeß als Schema einer Wärmekraftmaschine geeignet erscheint, desto weniger eignet er sich für die Umkehrung zu einer linkslaufenden Maschine. Oder anders: Da unter allen zwischen zwei bestimmten Temperaturen verlaufenden rechtsläufigen Kreisprozessen der *Carnot*sche den höchsten Wirkungsgrad besitzt, so ist er unter allen möglichen der wenigst geeignete, wenn es sich um das Schema einer Heiz- oder Kältemaschine handelt. Dieser Schluß ist zwingend, aber offenbar so einfach, daß er im einschlägigen Schrifttum meines Wissens nicht zu finden ist.

Aber selbst dieser ungeeignetste unter den linksläufigen Kreisprozessen hat schon die Heizwirkung $\varepsilon = \frac{T'}{T' - T}$, was stets größer ist als der Wirkungsgrad $\eta = \frac{T' - T}{T'}$ des rechtsläufigen *Carnot*-Prozesses, der zwischen denselben Temperaturen T' und T beschrieben wird; und hierbei überwiegt die Wirkung des linksläufigen Prozesses die des rechtsläufigen um so mehr, je kleiner die Temperaturdifferenz ist, zwischen der die Prozesse sich abspielen. Es ist z. B. für $T = 290$ (17° C) und $T' = 300$ (27° C) die Heizwirkung $\varepsilon = 30$, d. h. es wird im linksläufigen Prozeß theoretisch 30mal so viel Wärme von 17 auf 27° C gehoben, als das Äquivalent der in diesem Prozeß verbrauchten Arbeit beträgt.

Wie *Lord Kelvin* schon 1852 bemerkt hat,[2] läßt sich das auch folgendermaßen auffassen: Eine Arbeit l erzeugt, irgendwie vollständig in Wärme verwandelt, einen vorher nicht vorhandenen äquivalenten Wärmebetrag von allerdings unbestimmter Temperatur. Es hängt vom Wasserwert des diese Wärmemenge aufnehmenden Systems ab, auf welche Temperatur die Wärme hierbei gelangt, und es ist wieder diese Temperatur, welche die Rückverwandelbarkeit der erzeugten Wärme in Arbeit bestimmt. Handelt es sich aber nicht um die Erzeugung, sondern nur um die Hebung schon vorhandener Wärme von niederer auf höhere Temperatur, so ist diese Art von Heizung, zu der natürlich auch die Wärmeerzeugung durch den elektrischen Strom gehört, offenbar höchst unökonomisch. Wir können theoretisch 30mal mehr Wärme erhalten, wenn wir die zur Verfügung stehende Arbeitsmenge, statt sie durch Reibung oder den elektrischen Strom in Wärme zu verwandeln, etwa zur Durchführung eines linksläufigen *Carnot*-Prozesses verwenden; und dabei ist der *Carnot*-Prozeß der ungünstigste, denn er hat von allen zwischen den vorgegebenen

[2] Proc. Roy. Soc. of Glasgow, 1852.

Temperaturen verlaufenden die kleinste Wirkung. Jeder andere zwischen den gleichen Extremtemperaturen sich abspielende linksläufige Kreisprozeß vermag bei gleichem Arbeitsverbrauch eine noch größere Wärmemenge — wenn zum Teil auch nur auf niedrigere Temperatur — zu heben.

Betrachten wir z. B. mit *Lord Kelvin* (l. c.) eine Luftmaschine, deren Kreisprozeß aus Isotherme, Adiabate und Isobare besteht. Die Luft wird bei der Ausgangstemperatur T isotherm ausgedehnt (wobei sie die Wärmemenge q aufnimmt), dann adiabatisch zusammengedrückt (wobei sie sich

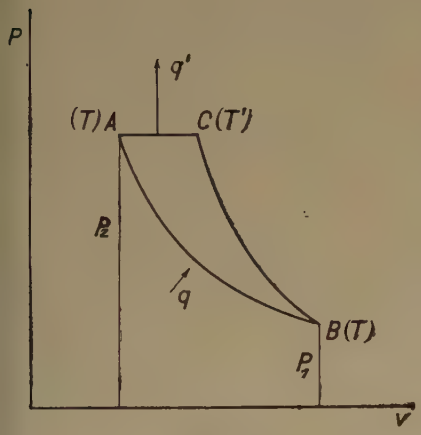


Abb. 1.

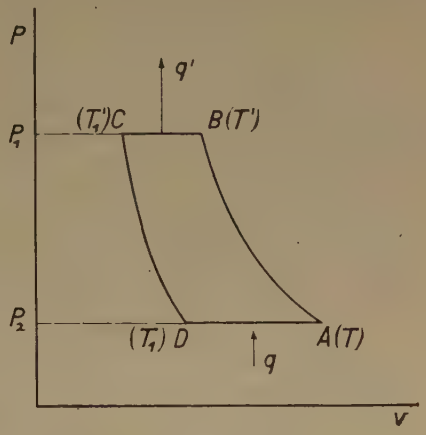


Abb. 2.

auf die Temperatur T' erwärmt) und schließlich bei konstantem Druck wieder auf T abgekühlt (wobei sie die Wärmemenge q' abgibt). Es sei P_2 der Druck auf der Isobare und P_1 der Druck, der am Ende der Isotherme und am Beginn der Adiabate erreicht wird. Man erhält:

$$\varepsilon = \frac{q'}{l} = \frac{q'}{q' - q} = \frac{1}{1 - \frac{q}{q'}} = \frac{1}{\frac{1 - R\,T \ln P_1/P_2}{c_P\,(T' - T)}}$$

oder wegen

$$\frac{R}{c_P} = \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} \quad \text{und} \quad \frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T'}{T}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}}$$

auch

$$\varepsilon = \frac{1}{1 - \frac{T \ln T'/T}{T' - T}},$$

also wie im *Carnot*-Prozeß einen nur von den beiden Temperaturen, aber nicht von der Gasart abhängigen Ausdruck. Hierbei ist die Luft als ein vollkommenes Gas vorausgesetzt, das obendrein konstante spezifische Wärme besitzt. Mit den Werten $T' = 300$ und $T = 290$ ergibt

sich $\varepsilon = 58$. Es wird also hier zwischen den gleichen Temperaturen doppelt soviel Wärme bewegt als im linksläufigen *Carnot*-Prozeß.

Als zweites Beispiel wählen wir die Kaltluftmaschine, deren theoretischer Kreisprozeß aus zwei Adiabaten (zwischen den Temperaturen T' und T bzw. T_1' und T_1) und zwei Isobaren (P_1 bzw. $P_2 = \text{const.}$) besteht. Im linksläufigen Prozeß wird die Wärmemenge $q = c_P (T - T_1)$ aufgenommen und die Wärmemenge $q' = c_P (T' - T_1')$ abgegeben. Man findet dann wegen $T/T_1 = T'/T_1'$ die Heizwirkung

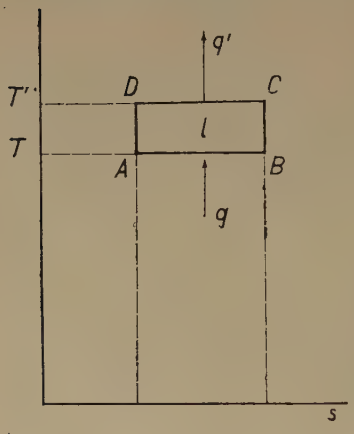


Abb. 3.

$$\varepsilon = \frac{q'}{q' - q} = \frac{T' - T_1'}{T' - T_1' - (T - T_1)} =$$

$$= \frac{1}{1 - \dfrac{T - T_1}{T' - T_1'}} = \frac{1}{1 - \dfrac{T}{T'}} =$$

$$= \frac{T'}{T' - T} = \frac{1}{\dfrac{1 - \varkappa}{\varkappa}}.$$

$$1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

Hier ist also ε durch das Druckverhältnis P_1/P_2 und die Gasart bestimmt, und zwar ist ε um so größer, je kleiner das Druckverhältnis ist und je näher der Quotient $\varkappa$ der Eins liegt. Für die in diesem Kreisprozeß vorhandenen Extremtemperaturen T' und T_1 würde der *Carnot*-Prozeß $\varepsilon = \dfrac{T'}{T' - T_1}$ ergeben, also eine wegen $T > T_1$ unter allen Umständen *kleinere* Wirkung. Mit $P_1/P_2 = 1{,}2$ wird für Luft $\varepsilon = 20$ und für ein Gas, dessen Quotient $\varkappa$ den Wert 1,10 besitzt, $\varepsilon = 61$.

Die Mannigfaltigkeit der Kreisprozesse, die sich mit Gasen ausführen lassen, bietet also theoretisch sehr verschiedene Möglichkeiten zur Hebung großer Wärmemengen mittels verhältnismäßig kleiner Arbeitsbeträge. So hat man denn schon öfters die Frage gestellt, warum man diese Möglichkeiten praktisch noch nicht benützt, aber, wie es scheint, noch keine allgemein einleuchtende Antwort gefunden. Es gibt aber tatsächlich keine Luftmaschine, welche diese bei kleiner Temperaturdifferenz so großen Wirkungsgrade zur Erwärmung der Luft geschlossener Räume verwenden würde, wie naheliegend das auch scheint. Desgleichen hatte die Kaltluftmaschine einen nur beschränkten Erfolg und wird kaum mehr gebaut.

Das wird aber verständlich, wenn man bedenkt, daß ε durch Verkleinern des Temperaturintervalls, innerhalb welchem der Kreisprozeß verläuft, sich wohl ohneweiters groß machen läßt, daß dann aber (bei Beibehalter der Druck- und Volumenbereiche, innerhalb deren der Kreisprozeß verläuft) die bei einem Umlauf beschriebene Fläche, d. h. die

bei einem Umlauf verbrauchte Arbeit zugleich entsprechend kleiner wird. Das ist im Wärmediagramm und für den *Carnot*-Prozeß besonders einfach ersichtlich zu machen (Abb. 3). Vermindert man nämlich die Temperaturdifferenz zwischen den Isothermen AB und DC des *Carnot*-Prozesses etwa durch Erhöhung der unteren Temperatur T, so nimmt $l = \frac{q'}{T'}(T' - T)$ mit $T' - T$ ab, während gleichzeitig $\varepsilon = \frac{q'}{l} = \frac{T'}{T' - T}$ im gleichen Maße zunimmt, so daß das Produkt εl, also die auf höhere Temperatur gehobene Wärmemenge tatsächlich konstant bleibt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Nicht-*Carnot*schen Kreisprozessen. Immer wird ε mit abnehmender Temperaturdifferenz größer, zugleich aber die bei einem Umlauf verbrauchte Arbeit kleiner, so daß $q' = \varepsilon l$ ungefähr ebenso groß ist wie bei höherer Temperaturdifferenz. So bedeutet die Erhöhung des Wirkungsgrades nur einen beschränkten Vorteil. Es wird wohl Arbeit erspart, aber die gehobene Wärmemenge kaum gesteigert. Will man die *je Zeiteinheit* gehobene Wärmemenge, also die *Leistung* der Heizmaschine vergrößern, so bleiben hierfür nur zwei Möglichkeiten: Entweder man erhöht die Zahl der Umläufe, oder man vergrößert die bei einem Umlauf aufgewendete Arbeit durch Steigerung der Expansions- und Druckverhältnisse. Beides hat seine Schwierigkeiten! Gerade bei kleiner Temperaturdifferenz läßt sich nämlich die Zahl der Umläufe wegen des langsamen Wärmeüberganges nur schwer erhöhen. Freilich hat man in neuerer Zeit in der Konstruktion von Wärmeaustauschern Fortschritte gemacht. Ist es doch bei Regeneratoren gelungen, in einem Raum von 1 m³ Inhalt bis zu 2000 m² Regeneratoroberfläche unterzubringen,[3] was auch auf dem hier behandelten Gebiete zu neuen Versuchen ermutigen könnte. Anderseits bedeutet großes Expansionsverhältnis die Ausdehnung auf großes Volumen bzw. die Kompression auf hohen Druck. Man müßte den Rauminhalt des Arbeitszylinders so groß machen, daß die Erhöhung der Leistung durch die gesteigerten Reibungsverluste in Frage gestellt würde. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei dem Versuch, den rechtsläufigen *Carnot*-Prozeß für Gase zu verwirklichen.

So wie dort und aus gleichen Gründen führte auch hier die Anwendung gesättigter Dämpfe zu praktischen Erfolgen. Kaltdampfmaschinen sind als Kältemaschinen überall im Gebrauch. Man hat sie aber auch bereits als „Wärmepumpen" zum Eindampfen von Lösungen und in besonderen Fällen auch zur Heizung von Gebäuden verwendet.[4]

Es sollte aber im vorhergehenden darauf hingewiesen werden, daß bei Erhöhung der Umlaufzahl und bei Zugrundelegung Nicht-*Carnot*scher Kreisprozesse auch die Anwendung von Luft in Heizmaschinen Möglichkeiten bietet, die praktisch vielleicht noch nicht völlig ausgenützt sind.

---

[3] *W. Meissner*, Die Physik in regelmäßigen Berichten **4**, 3 (1936).
[4] Vgl. z. B. *W. Krüger*, Z. Ver.dtsch. Ing. **83**, 654 (1939).

Unsere heutigen Kenntnisse über das Element 85 (Ekajod).

Von
B. Karlik.

Aus dem Institut für Radiumforschung der Akademie der Wissenschaften.

(Eingelangt am 9. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Nach wiederholten erfolglosen Versuchen,[1] das Ekajod in verschiedenen Mineralien nachzuweisen, ist es in den letzten Jahren endlich gelungen, auch dieses Element experimentell zu erfassen. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die bis heute vorliegenden Versuchsergebnisse gebracht werden.

Zunächst haben *D. Hulubei* und *Y. Cauchois*[2] im Jahre 1939 bei der Untersuchung der selbsterregten Röntgenstrahlung von Radiumemanation und ihren Folgeprodukten mit Hilfe eines sehr lichtstarken Röntgenspektrographen drei Linien gefunden, die dem Element 85 zugeschrieben werden könnten. Nach den weiter unten besprochenen Versuchen, aus denen hervorgeht, daß die hier in Frage kommenden Isotope von 85 nur eine sehr kurze Lebensdauer besitzen und im Verhältnis zu den anderen Zerfallsprodukten nur zu einem sehr geringen Bruchteil entstehen, erscheint es sehr fraglich, ob es sich hier tatsächlich um einen röntgenspektroskopischen Nachweis des Ekajod handelt. Die vorhandene Menge beträgt nur den Bruchteil $3 \cdot 10^{-9}$ der verwendeten Emanationsmenge, d. h. es war bei den genannten Versuchen nur $\sim 6 \cdot 10^{-16}$ g Ekajod vorhanden. Diese so außerordentlich geringe Menge scheint eher dagegen zu sprechen, daß die drei beobachteten Linien tatsächlich dem Ekajod entstammen, doch überblickt man heute die Anregungsverhältnisse der Röntgenspektren unter den Versuchsbedingungen *Hulubeis* noch zu wenig, um ein endgültiges Urteil zu fällen. Jedenfalls kann man wohl bei dem Befund von *Hulubei* und *Cauchois* von einem eindeutigen *Nachweis* des Ekajod in der Natur nicht sprechen, man kann ihn bestenfalls als einen gewissen *Hinweis* bezeichnen.

---

[1] *G. Hevesy, R. Hobbie*, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 107 (1932). — *E. Buch, Anderson*, Kgl. danske Vidensk. Selsk. XVI/5, 1938.

[2] C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris **209**, 39 (1939).

Als nächster glaubte *W. Minder* (Bern, 1940)[3] einen Beweis für die Existenz des Elementes 85 dadurch erbracht zu haben, daß er bei der Messung des zeitlichen Anstieges der β-Aktivität der Folgeprodukte der Emanation Abweichungen feststellte gegenüber dem Anstieg, wie er sich auf Grund der bekannten Halbwertszeiten der Emanationsfolgeprodukte berechnet. Er glaubte, aus diesen Abweichungen auf einen β-Zerfall des Radium A (neben dem bekannten α-Zerfall) schließen zu dürfen. Dieser Prozeß würde zu einem Isotop des Elementes 85 führen:

$$\text{Radium } A^{218}_{84} \xrightarrow{\beta} \text{Ekajod}^{218}_{85}.$$

Eine Wiederholung dieser Versuche durch *B. Karlik* und *T. Bernert*[4] ergab aber, daß der anomale Anstieg bei *W. Minder* durch eine Fehlerquelle, das Mitführen von aktivem Niederschlag (RaB + C), vorgetäuscht worden war.[5]

Im Jahre 1942 unternahmen *A. Leigh-Smith* und *W. Minder*[6] weitere Experimente zur Auffindung des Elementes 85 in der Thoriumreihe. Es handelte sich dabei um den Versuch einer Abtrennung des Ekajodisotops 216 von dem übrigen aktiven Niederschlag der Thoriumemanation durch Destillation, wobei eine verhältnismäßig langlebige β-Aktivität dieses Körpers vorausgesetzt wurde. Wie an anderer Stelle ausführlich besprochen wurde,[7] ist für das Isotop 85^{216} eine kurzlebige α-Aktivität zu erwarten, die auch von *B. Karlik* und *T. Bernert* gefunden wurde.[8] Die von *A. Leigh-Smith* und *W. Minder* angenommene langlebige β-Aktivität ist also weder theoretisch anzunehmen, noch ist sie mit den experimentellen Ergebnissen von *B. Karlik* und *T. Bernert* vereinbar. Das Versuchsmaterial von *A. Leigh-Smith* und *W. Minder* erscheint außerdem wohl unzureichend für weitgehende Schlüsse: von den visuell beobachteten α-Bahnspuren wurden nur einige in unbefriedigender Weise photographiert, eine einzige Bahn wurde in ihrer ganzen Länge erfaßt und konnte ausgemessen werden. — Eine Überprüfung der Destillationsversuche durch *B. Karlik* und *T. Bernert*[9] konnte überdies die visuellen Beobachtungen der Schweizer Autoren mit einer empfindlichen objektiven Methode nicht bestätigen.

---

[3] Helv. physica Acta **13**, 144 (1940).

[4] Naturwiss. **30**, 685 (1942).

[5] Auch *H. Labhart* und *H. Medicus*, Helv. physica Acta **16**, 225 (1944), zeigten später mit einer andern Versuchsanordnung, daß die von *Minder* behauptete Abweichung vom berechneten Anstieg nicht vorhanden ist.

[6] Nature (London) **150**, 767 (1942).

[7] *B. Karlik, T. Bernert*, Z. Physik **123**, 51 (1944), Wiener Chemiker-Ztg. **47**, 202 (1944).

[8] *B. Karlik, T. Bernert*, Naturwiss. **31**, 492 (1943).

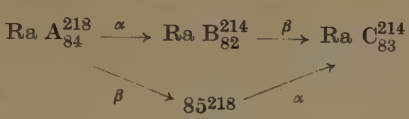
[9] Naturwiss. **31**, 298 (1943); Z. Physik **123**, 51 (1944); Wiener Chemiker-Ztg. **47**, 202 (1944).

Inzwischen (1940) war *D. R. Corson, K. R. McKenzie* und *E. Segre*[10] die *künstliche* Herstellung eines Isotops des Elementes 85 geglückt: bei der Bestrahlung von Wismuth mit künstlichen α-Strahlen von 32 eMV Energie wurde eine sekundäre α-Strahlung beobachtet, die die genannten Autoren dem Isotop Ekajod$^{211}_{85}$ zuordnen. Es wurde folgender Prozeß wahrscheinlich gemacht: Bi^{209}_{83} (α, 2n) $85^{211} \xrightarrow{\alpha} Bi^{207}_{83}$. — Chemische Versuche gestatten für den neuen α-Strahler folgende Elemente auszuschließen: Thallium, Blei, Wismut, Polonium und die schweren Elemente bis zum Uran. Anderseits machten eine Reihe von chemischen Reaktionen es wahrscheinlich, daß es sich tatsächlich um Ekajod handelte, obwohl die Eigenschaften des unbekannten Elementes weniger Halogencharakter hatten, als eine gewisse Verwandtschaft mit dem Polonium zeigten, also Metalloidcharakter trugen. Unter anderem ließ der neue Körper sich als Sulfid ausfällen und wurde von Zink gefällt in schwefelsaurer Lösung. Von Silbernitrat wird er nur sehr unvollständig ausgefällt unter Bedingungen, unter denen Halogene quantitativ gefällt werden. Anderseits läßt er sich mit Jod destillieren aus Kaliumjodid, während das Polonium quantitativ zurückbleibt. Dieses chemische Verhalten kann aber nicht als ein Argument gegen die Deutung als Element 85 gewertet werden, denn ein solches war nach der Stellung des Elementes im periodischen System in gewisser Hinsicht zu erwarten. — Die Frage nach der Existenz des Ekajod in der Natur bleibt aber nach den Versuchen von *Corson, McKenzie* und *Segrè* noch weiter offen.

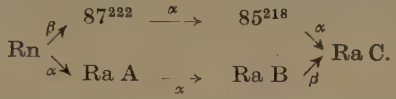
Im Frühjahr 1943 gelang es nun *B. Karlik* und *T. Bernert*[11] an den kurzlebigen Folgeprodukten der Radiumemanation eine neue α-Strahlung nachzuweisen, die dem Isotop 85^{218} zugeordnet werden konnte. Wenn man nämlich die Zerfallsenergien sämtlicher natürlicher α-Strahler als Funktion ihrer Massenzahlen aufträgt, so ergeben sich gewisse Gesetzmäßigkeiten. Die Zerfallsenergie des neuen α-Strahlers spricht eindeutig für die Zuordnung zu dem genannten Isotop. Der zeitliche Anstieg der neuen Strahlung erfolgte nach einer kleinen Verzögerung im Anfang mit der Halbwertszeit des Radium A, was sich zwanglos in folgender Weise erklären läßt: Radium A^{218}_{84} verwandelt sich durch β-Strahlung in 85^{218} und dieses Isotop zerfällt mit einer Halbwertszeit von wenigen Sekunden unter α-Emission. Der neue Strahler ist dann sehr bald im Gleichgewicht mit Radium A vorhanden. Eine Halbwertszeit von wenigen Sekunden entspricht der beobachteten Zerfallsenergie. Es liegt also bei Radium A ein dualer Zerfall vor, genau so wie er schon viel früher bei den C-Produkten der drei radioaktiven Reihen beobachtet worden war.

---

[10] Physic. Rev. **57**, 1087 (1940).
[11] Naturwiss. **31**, 298 (1943); Wien. Ber., Mitt. d. Rad.-Inst. Nr. 449.



Grundsätzlich besteht auch noch die Möglichkeit zu folgender Entstehung:



doch wurde diese durch besondere Versuche ausgeschlossen.[12]

Das Abzweigungsverhältnis $\beta : \alpha$ für das Radium A konnte zu $3 \cdot 10^{-4}$ bestimmt werden. Der Grund dafür, weshalb diese Abzweigung bisher entgangen war, liegt in der Schwierigkeit der Beobachtung einer geringen β-Strahlung neben einer intensiven α-Strahlung. Der Kunstgriff, der die Erfassung der α-Strahlung von 85^{218} gestattet, bestand einerseits in der gewählten Vorabsorption, die die α-Strahlung von Radon und Radium A ausschaltete, anderseits in einem außergewöhnlich raschen Arbeiten, so daß die Beobachtung stattfand, bevor noch merkliche Mengen der weiteren störenden Folgeprodukte angewachsen waren. Der ganze Versuch mußte innerhalb einiger Minuten durchgeführt werden.

Im folgenden konnte dann sowohl in der Thorium-[13] wie in der Aktiniumreihe[14] je ein neuer α-Strahler festgestellt werden, der in ebenso eindeutiger Weise dem Isotop 85^{216} bzw. 85^{215} zugeordnet werden konnte, das durch analoge β-Umwandlungen aus Thorium A bzw. Aktinium A entsteht. Damit wurden also in Wien insgesamt drei natürliche Isotope des Elementes 85 aufgefunden.[15]

Die nachfolgende Tabelle bringt die bisher bekannten radioaktiven Konstanten des Ekajod.

Isotop	Reichweite d. α-Strahlen cm	Zerfallsenergie eMV	Abzweigungsverhältnis	Halbwertszeit
85^{218}	5,53	6,75	1 : 3,000	$\sim$5 sec
85^{216}	6,84	7,72	1 : 7,500	10^{-6} sec
85^{215}	8,0	8,5	1 : 200000	10^{-9} sec

Eine Reihe interessanter kernphysikalischer Probleme, die sich aus den angeführten Untersuchungen ergeben, wurde in der Zeitschrift für Physik ausführlich besprochen.

[12] *B. Karlik, T. Bernert*, Wien. Ber. (Anzeiger), Mitt. d. Inst. f. Rad.-Forsch. Nr. 454a (1945).

[13] *B. Karlik, T. Bernert*, Naturwiss. **31**, 492 (1943).

[14] *B. Karlik, T. Bernert*, Naturwiss. **32**, 43 (1944).

[15] *B. Karlik, T. Bernert*, Z. Physik **123**, 51 (1944); Wiener Chemiker-Ztg. **47**, 202 (1944).

Über die Hydrolyse von Anilin.

Von
F. Patat.[1]

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 15 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. Mai 1945. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Einleitung.

Wird Anilin in saurer wäßriger Lösung gekocht, so bildet sich Phenol nach der Gleichung

$$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5OH + NH_3. \qquad (1)$$

Diese bereits seit langem bekannte Umsetzung blieb deshalb ohne nähere Bearbeitung, da sie unter normalen Bedingungen äußerst langsam verläuft und nach kleinem Umsatz zu einem Gleichgewicht führt. Auch die Erhöhung der Temperatur über die kritische Temperatur des Wassers (374,2°) und entsprechende Druckerhöhung ergibt noch Umsatzzeiten von vielen Stunden.

Aus diesem Grunde haben wir diese Reaktion, an ihrer technischen Durchführung interessiert, im überkritischen Gebiet bis zu so hohen Temperaturen durchgeführt, als es die organische Substanz erlaubt und dabei Drucke bis zum praktischen Optimum bei etwa 700 kg/qcm angewandt.

Wenn auch die vorliegenden Ergebnisse noch keine geschlossene Auswertung gestatten, sollen sie doch im folgenden in gedrängter Form mitgeteilt werden, da aus äußeren Gründen eine Weiterverfolgung der Unter-

[1] Die in dieser Veröffentlichung verarbeiteten Versuche wurden in den Jahren 1940 bis 1942 in der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Höchst, TA-Verfahrenstechnik, gemeinsam mit Herrn Dr. Ing. *G. Seydel* unter technisch-wirtschaftlicher Zielsetzung durchgeführt. Für die in der Apparatur 2 ausgeführten Vorversuche haben wir Herrn Dr. *G. Schäfer* zu danken.

suchung vorerst nicht möglich ist. Immerhin geben die Versuchsergebnisse schon einen guten Überblick über die unter Extrembedingungen ablaufende Hydrolyse und darüber hinaus über das Lösevermögen von überkritischem Wasserdampf für Phosphorsäure und ihre Salze (speziell Ammonsalze), die die wenigen bis jetzt vorliegenden Ergebnisse auf diesem Gebiet ergänzen und, wie wir glauben, auch berichtigen.

Anordnung und Durchführung der Versuche.

Der Bau einer endgültigen Versuchsapparatur für Temperaturen bis 500° C und Drucken bis 700 kg/qcm erforderte eine größere Zahl von Vorversuchen, die dazu dienten, sich an die optimalen Reaktionsbedingungen und an geeignete korrosionsfeste Werkstoffe heranzutasten.

Die dazu verwendeten Apparaturen waren folgende:

Apparatur 1 bestand aus Einschließrohren aus Hochdruckstahl, der bei einer Wärmefestigkeit bis 500° einen Druck bis 500 at vertrug; die lichte Weite war 24 mm. Die Rohre waren mit Silber ausgekleidet und hatten bei einer Länge von zirka 60 cm rund 140 ccm Inhalt. Sie wurden in der Regel bis zur Hälfte mit Reaktionsflüssigkeit gefüllt und in einem gasgeheizten Aluminium-Blockofen aufgeheizt. Die Temperatur wurde mit Thermoelementen an der Außenwand der Stahlrohre und in ihrem Innern mittels eines Thermometerrohres gemessen. Der Hauptnachteil dieser Anordnung lag darin, daß die Heizung nicht genügend rasch erfolgen durfte, da sonst die Blindflansche nicht hielten. Diese mußten vielmehr während der Anheizungsperiode laufend nachgezogen werden. Die lange Anheizungs- und Abkühlungsperiode bedingte aber merkliche Fehler im Umsatz bei der gewählten Temperatur, die besonders bei kurz dauernden Versuchen störend waren.

Zur Eliminierung dieser Fehler wurde ein Teil der Versuche in einem 1 l fassenden *Rollautoklaven* durchgeführt (Apparatur 2). Dieser bestand aus Hochdruckstahl mit einer Temperaturbeanspruchung bis 500° und einer Druckbeanspruchung bis 300 atü und war mit Silber ausgekleidet. Er wurde leer auf Versuchstemperatur gebracht, dann wurden mittels einer *Bosch*-Ölpumpe nacheinander die einzusetzenden Mengen Katalysator und Anilin eingepumpt. Der Temperaturausgleich trat bei der hohen Wärmekapazität des Autoklaven in wenigen Minuten ein. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde der Inhalt rasch durch einen Kühler in eine Vorlage entspannt. Nach einmaligem Ausspülen mit Wasser konnte der Autoklav sofort für den nächsten Versuch verwendet werden.[2]

Die endgültige Versuchsapparatur *(Apparatur 3)*, die ein kontinuierliches Arbeiten bis 500° C und 700 at Druck gestattete, ist in der Abb. 1 wiedergegeben.[3] Sie besteht aus dem Pumpenteil, dem Vorheizer, dem Reaktionsrohr und dem Kühler. Als Vorratsgefäß für die saure wäßrige Katalysatorlösung diente ein phenytalisiertes Eisengefäß von 250 l. Für das Anilin

[2] Nach Beendigung der ganzen Versuchsreihe wurde der Autoklav geöffnet und auf Rückstandsbildung untersucht. Das Silber war jedoch vollkommen rein und blank, irgendwelche Rückstände hatten sich nicht gebildet. Auch ein Angriff irgendwelcher Art auf das Silber war nicht zu bemerken.

[3] Den Aufbau der Apparatur leitete Dipl. Ing. *Wehn*, dem wir auch an dieser Stelle für seine hingebungsvolle Unterstützung danken wollen.

wurde ein 100-l-Eisenkessel aufgestellt. Die saure Katalysator-, meist primäre Ammonphosphatlösung wurde mit einer *Balcke*-Schwinghebelpumpe aus V4A gefördert, deren Förderleistung zwischen 1 und 12 l pro Stunde ver-

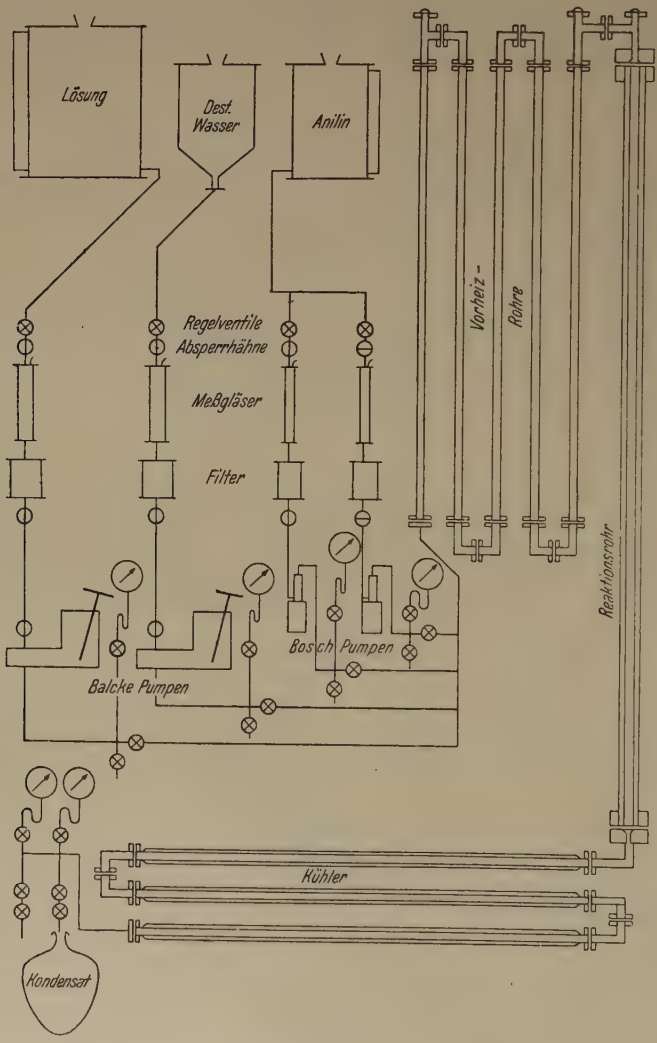


Abb. 1. Schema der Versuchsapparatur für 700 kg/qcm und 450° C.

ändert werden konnte. Für im Laufe der Arbeiten notwendig gewordene größere Förderleistungen wurde eine zweite Schwinghebelpumpe aufgestellt, deren Leistung bis 37 l/St. ging. Diese Pumpe war nicht aus korrosionsfestem Stahl. Mit ihr konnte daher nur Wasser gepumpt werden. In diesen Fällen

wurde mit V4A-Pumpe eine entsprechend höher konzentrierte Lösung gefördert.

Die Schwinghebelpumpen waren leider nicht sehr zuverlässig. In erster Linie machte die Verpackung der Stopfbüchse Schwierigkeiten. Versuche, ölfrei zu verpacken, schlugen trotz Verwendung von Zinn fehl. Es kam zum Fressen zwischen Kolben und Stopfbüchsenring. Am besten eignete sich schließlich eine Verpackung, die abwechselnd aus graphitierter Asbestschnur und Klingeritscheiben aufgebaut war. Um sie wasserabweisend zu machen, mußte sie etwas geölt werden, sonst wurde die Packung bald aufgelöst. Es traten dann stets Undichtigkeiten an den Ventilen durch mitgerissene Teilchen aus der Packung auf. Der Ventilraum selbst mußte andrerseits wieder gut fettfrei sein, besonders bei Inbetriebnahme der Pumpe, weil sich sonst leicht Luftbläschen festsetzten. Diese bewirkten, daß die optimale Leistung der Pumpe nicht erreicht und außerdem die Förderleistung druckabhängig wurde. Bei Einsatz höher konzentrierter Phosphatlösung bzw. freier Phosphorsäure machte sich auch an der V4A-Pumpe Korrosion bemerkbar. Die Pumpen für die Katalysatorlösung bildeten aus diesen Gründen die häufigste Ursache für Störungen und Unterbrechungen der Versuche.

Zur Förderung des Anilins wurden zwei Hochdruckpumpen der Fa. *Bosch* verwandt, die für 700 kg/qcm neu konstruiert waren und erstmalig eingesetzt wurden. Bei normaler Drehzahl (zirka 900/min) leisteten sie maximal 12 bis 13 l/St. Zwecks bequemer Dosierung insbesondere kleinerer Mengen wurde die Drehzahl auf etwa ein Drittel herabgesetzt. Die Förderleistung ließ sich dadurch leicht zwischen 0,3 und 4 bis 5 l/Std. genau einregulieren. Größere Mengen wurden von beiden Pumpen gemeinsam gefördert. Die Pumpen haben sich außerordentlich gut bewährt. Sie ließen sich leicht einstellen und hatten trotz des hohen Druckes praktisch keine Leckverluste. Erst gegen Ende der monatelang laufenden Versuche wurde eine der beiden *Bosch*-Pumpen überholungsbedürftig.

Zur Einstellung und laufenden Kontrolle der Förderleistung dienten geeichte Meßgläser, die in die Zuleitung zwischen Vorratsgefäßen und Pumpen eingebaut waren. Die Leitungen beider Flüssigkeiten (für saure wäßrige Lösung aus V2A) wurden hinter den notwendigen Abstell- und Umschaltventilen (aus RM1-Stahl) vereinigt, die gemeinsame (V2A) Leitung führte dann zum Vorheizer. Dieser bestand aus 5 wärmefesten Hochdruckrohren N 10, Länge 3 m, Nennweite 24. Sie waren ebenso wie die erforderlichen Winkelverbindungsstücke und Thermometereinsatzrohre von der Fa. *Siebert*, Hanau, mit 1 mm Silber plattiert worden.[4] Das Volumen des Vorheizers betrug etwa 5 l insgesamt.

Das erste Rohr, in das das Reaktionsgemisch von unten kalt eintrat, hatte einen Mantel und wurde mit Hochdruckdampf geheizt. Zur Heizung der übrigen 4 Rohre dienten zylindrische elektrische Heizkörper, von denen je 2 auf die Rohre aufgeschoben wurden. Ihre Leistung war im Hinblick auf die Bestimmung der Apparatur als Versuchsanlage sehr reichlich bemessen. Jede einzelne Heizung konnte maximal 3 kW aufnehmen.

Vom oberen Ende des 5. Vorheizrohres trat das aufgeheizte Reaktionsgemisch in das Reaktionsrohr (N 10, Länge 5 m, NW 70) ein. Seine Größe

[4] Die Rohre waren aus dem Vollen gebohrt, ihre Plattierung, die nicht bei beliebiger Temperatur erfolgen durfte, wurde von der Fa. *Siebert*, Hanau, erst entwickelt. Das Entgegenkommen, mit der diese Firma unsere Wünsche erfüllte, verdient besonders hervorgehoben zu werden.

mußte nach der Leistungsfähigkeit der verfügbaren Pumpen bemessen werden. Es ergab sich ein Reaktionsvolumen von 14 l. Da das Rohr nicht plattiert werden konnte, wurde ein silberplattiertes Futterrohr eingezogen. Diese Anordnung, die auch für größere Anlagen allein in Betracht kommen dürfte, hat sich bei unseren Versuchen voll bewährt. Für die Entgasung des Spaltes zwischen Hochdruckrohr und Futterrohr wurde durch kleine Löcher im Hochdruckmantel an dessen oberem Ende gesorgt.

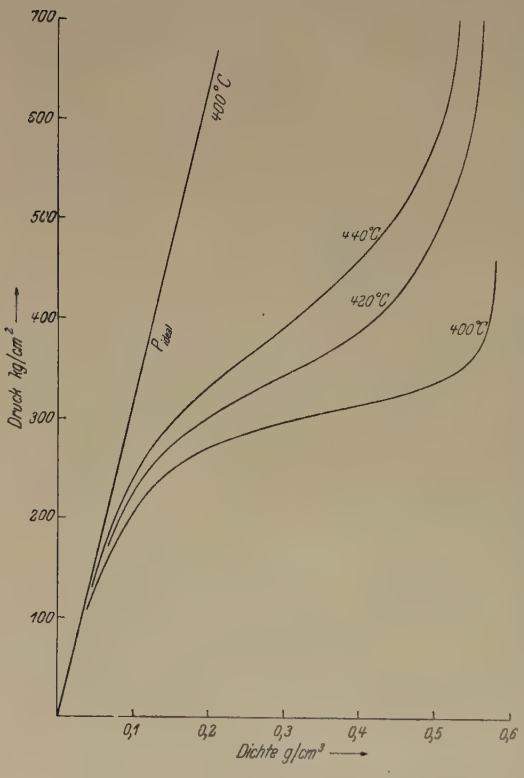


Abb. 2. Dichte von Wasserdampf im überkritischen Gebiet.

Die Heizung des Reaktionsrohres erfolgte ebenfalls elektrisch mit Hilfe von 6 halbzylindrischen Heizschalen. Die Leistung jeder einzelnen Schale ließ sich gut getrennt regeln, so daß die Temperatur über die ganze Rohrlänge sehr gleichmäßig eingestellt werden konnte.

Die Verbindung der einzelnen Teile der ganzen Anlage, die unter Sicherstellung der Silberplattierung erfolgen mußte, geschah mit silberplattierten Linsen, an denen 0,1 bis 0,2 mm Silber der Plattierung in einer Breite von einem Drittel der Linsenflächen erhaben stehen gelassen wurde.

Beim Anziehen der Flansche drückte sich das Silber flach, bis die äußeren breiteren Stahlflächen der Linsen zum Tragen kamen. Diese Art der Verbindung bewährte sich an der Versuchsapparatur voll und ganz.

Alle Übergänge zwischen den Rohren wurden mit speziell angefertigten elektrischen Heizkörpern umkleidet. Hierdurch wurden Wärmeverluste und Undichtigkeiten infolge von Temperaturschwankungen vollständig vermieden. In einem einzigen Fall zu Beginn der Arbeiten wurde der obere Flansch des Reaktionsrohres undicht, was jedoch auf örtliche Überhitzung infolge falscher Bedienung einer elektrischen Heizung zurückzuführen war.

Alle Heizungen (8 für den Vorheizer, 7 für die Übergänge und Flansche, 6 für das Reaktionsrohr) waren zentral bedienbar und wurden mit Hilfe zahlreicher Meßstellen überwacht. Je 4 Thermoelemente befanden sich an der Außenwand jedes Vorheizrohres zwischen diesen und den Heizschalen, je eines davon — in Strömungsrichtung jeweils das letzte — wurde auf einen Schreiber geführt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde in Thermometereinsatzrohren beim Eintritt in das erste elektrisch geheizte Rohr und

beim Austritt aus dem Vorheizer gemessen. Letztere Temperatur wurde ebenfalls aufgezeichnet. Im Reaktionsrohr befanden sich außen zwischen Hochdruckrohr und Heizschalen 12 Meßstellen, von denen je zwei einander radial gegenüber in gleicher Höhe angebracht waren, um die Gleichmäßigkeit der Heizung zu kontrollieren. Von diesen Meßstellen waren zwei auf Schreiber und drei an ein Warnsignal geführt, das bei Erreichen einer festgelegten Maximaltemperatur ansprach. Im Inneren des Reaktionsrohres hing zentral ein Thermometer-Einsatzrohr. Hier wurde die Temperatur oben, in der Mitte und unten gemessen und graphisch aufgezeichnet. Zur Kontrolle der Flanschheizungen waren Thermoelemente in alle Flansche eingeführt. Auch hier durfte eine Maximaltemperatur nicht überschritten

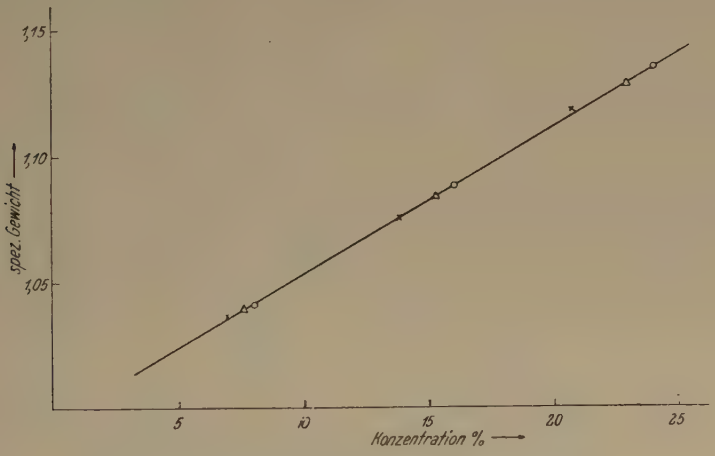


Abb. 3. Dichte von Mono- und Diammonphosphatlösungen.

werden. Die Temperaturen der großen Flansche des Reaktionsrohres wurden aufgezeichnet, weil diese Stellen besonders empfindlich sind.

Nach Verlassen des Reaktionsrohres trat das Reaktionsgemisch in den liegenden Kühler ein, der nach Art hintereinandergeschalteter *Liebig*-Kühler aus 3 ummantelten wärmefesten silberplattierten N 10-Rohren, Länge 3 m, Nennweite 24 mm, bestand. Sein Inhalt betrug etwa 3 l. Er wurde mit Wasser gekühlt. Danach wurde das Gemisch über 2 Ventile entspannt.

Der Druck wurde am Eingang und direkt vor der Entspannung gemessen, so daß Verstopfungen jederzeit erkannt werden konnten. Sie traten nur dann auf, wenn zu konzentrierte Ammonphosphatlösungen gepumpt wurden, aus denen bei Zumischen des Anilins Anilinphosphat ausfiel. Für größere Einheiten wird es daher gegebenenfalls vorteilhaft sein, das Anilin erst nach Aufheizen der Katalysatorlösung auf etwa 150° C, also nach Passieren der ersten (hochdruckdampfgeheizten) Zone zuzugeben.

Um beim Betrieb einer kontinuierlich arbeitenden Strömungsapparatur bestimmte Verweilzeiten einhalten zu können, ist, falls eine Mischung undurchführbar ist, zu ihrer Berechnung die genaue Kenntnis der Zustandsgrößen des Reaktionsgemisches erforderlich. Diese Zustandsgrößen sind bei den meisten Stoffen für normale Verhältnisse bekannt, jedoch werden die Angaben immer spärlicher, je weiter man sich vom üblichen Temperatur- und Druckgebiet

entfernt. Das gilt besonders in der Umgebung des kritischen Punktes. Hier liegen brauchbare Angaben nur für Wasser vor.

Über Anilin und erst recht über seine Mischungen mit Wasser fehlen sie gänzlich, ebenso über wäßrige Ammonphosphatlösungen. Für reines Wasser sind die notwendigen Zahlen aus Abb. 2 zu entnehmen. Will man z. B. bei 420° und 500 kg/qcm eine Verweilzeit von $^1/_2$ Stunde einhalten, so ergibt sich der hierzu erforderliche stündliche Durchsatz $M_{h,\,H_2O}$ in Kilogramm zu

$$M_{h,\,H_2O} = \frac{d_{H_2O} \cdot V}{Z},$$

worin d_{H_2O} die Dichte des überkritischen Wasserdampfes unter obigen Bedingungen, V das Reaktionsvolumen in Liter und Z die Verweilzeit in Stunden bedeuten. Mit $d_{H_2O} = 0{,}5133$, $V = 14{,}08$ und $Z = 0{,}5$ ergibt sich

$$M_{h,\,H_2O} = 14{,}46 \text{ kg/Std.}$$

Diese Menge ist, da das spezifische Gewicht von Wasser annähernd = 1 ist, auch gleich dem stündlichen Fördervolumen V der Pumpe:

$$M_{h,\,H_2O} = V_{h,\,H_2O}.$$

Um nun auch für verdünnte Phosphorsäure und Ammonphosphatlösungen wechselnder Konzentration sowie für deren Mischungen, wie sie im Verlauf der Arbeiten verwendet wurden, die gleiche Berechnung der Pumpleistung durchführen zu können, wurde die Annahme gemacht, daß sich das bei 20° C bestehende Verhältnis der Dichte dieser Lösungen (siehe Abb. 3) zu derjenigen von Wasser mit steigender Temperatur nicht ändert:

$$\frac{d_{Lg,\,t}}{d_{H_2O,\,t}} = \text{konstant} = \frac{d_{Lg,\,20}}{d_{H_2O,\,20}}.$$

Mit $d_{H_2O,\,20} = 1$ erhält man

$$d_{Lg,\,t} = d_{Lg,\,20} \cdot d_{H_2O,\,t},$$

damit ergibt sich der stündliche Durchsatz an Lösungen zu

$$M_{h,\,Lg} = \frac{d_{Lg,\,t} \cdot V}{Z} = \frac{V}{Z} \cdot d_{H_2O,\,t} \cdot d_{Lg,\,20},$$

während die Förderleistung der Pumpe in Litern V_h, ebenso groß ist wie bei reinem Wasser, da

$$V_{h,\,Lg} = \frac{M_{h,\,Lg}}{d_{Lg,\,20}} = \frac{V}{Z} \cdot d_{H_2O,\,t} = M_{h,\,H_2O} = V_{h,\,H_2O}.$$

Will man also wiederum bei 420° C und 500 kg/qcm z. B. mit 4%iger Monoammonphosphatlösung bei $^1/_2$stündiger Verweilzeit arbeiten, so ergibt sich, mit $d_{Lg,\,20} = 1{,}024$

$$M_{h,\,Lg} = \frac{0{,}5133 \cdot 1{,}0240 \cdot 14{,}08}{0{,}5} = 14{,}82 \text{ kg/St.}$$

Das Förder*volumen* der Pumpe dagegen ist wiederum 14,46 l/Std.

Das Zustandsdiagramm des Anilins in dem in Betracht kommenden Bereich wurde durch Anwendung des „Theorems der übereinstimmenden Zustände" ermittelt. Hierzu wurde das „Allgemeine reduzierte Zustandsdiagramm" nach *Kamerlingh-Onnes* benutzt. Aus diesem läßt sich für die meisten sog. normalen Stoffe ihr Zustandsdiagramm ermitteln, wenn man ihre kritischen Daten kennt. Anilin, das in flüssigem und dampfförmigem

Zustand wohl keine Assoziation zeigt, kann als normaler Stoff angesehen werden. Seine kritischen Daten sind:

$$t_{krit} = 425{,}7^\circ\,C \quad p_{krit} = 54{,}1\ kg/qcm.^5$$

Sein spezifisches kritisches Volumen wurde aus diesen Daten und dem kritischen Koeffizienten[6]

$$K_{krit} = \frac{R \cdot T_{krit}}{M \cdot p_{krit} \cdot v_{krit}} \qquad T_{krit} = t_{krit} + 273{,}2$$

berechnet zu $v_{krit} = 3{,}43$ ccm. In dem so erhaltenen Zustandsdiagramm für Anilin wurden die Isothermen für 400 und 440° C auf die Dichte umgerechnet. Hierdurch wurden die in Abb. 4 wiedergegebenen Dichtekurven erhalten, die der weiteren Berechnung zugrunde gelegt sind.

Schließlich wurde, da über das Zustandsdiagramm von Anilin-Wasser-Mischungen im Arbeitsgebiet nichts bekannt ist, die Annahme gemacht, daß das *Dalton*sche Gesetz gilt, d. h., daß sich die Partialdrucke additiv verhalten.

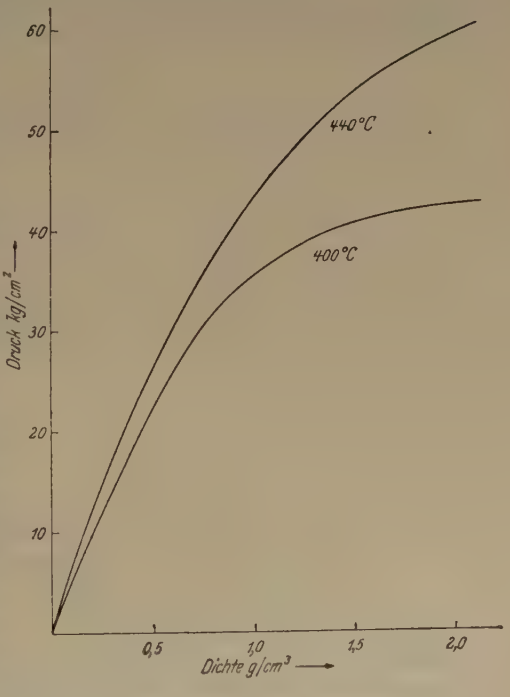


Abb. 4. Dichte von Anilindampf.

An Hand dieser Unterlagen konnte nun leicht die Vorbereitung der im folgenden beschriebenen Versuche erfolgen. Zunächst wurde festgelegt, unter welchen Bedingungen und bei welchem Molverhältnis von Wasser: Anilin: Katalysator gearbeitet werden sollte. Hieraus wurde die Konzentration der erforderlichen Katalysatorlösung und das Einsatzverhältnis dieser Lösung zu Anilin errechnet. Dann wurde für den gewünschten Druck das für die geforderte Verweilzeit nötige Fördervolumen bestimmt. Nunmehr brauchte lediglich die Pumpleistung so lange verstellt zu werden, bis die an den Schaugläsern mit der Stoppuhr durchgeführte Messung der geförderten Mengen dem Sollwert entsprach. Während des Versuches wurde die Messung der Pumpleistung zur Kontrolle in regelmäßigen Abständen wiederholt.

Alle mit dieser Apparatur durchgeführten Versuche liefen bei 440° C. Infolge der mehrfach unterteilten elektrischen Heizung ließ sich diese Temperatur sehr gut konstant halten und zwar über die ganze Länge des Reaktionsrohres innerhalb von 2 bis 3°. Größere Aufmerksamkeit erforderte

[5] *Landolt-Börnstein.*
[6] *A. Eucken,* Grundriß, 6. Aufl., S. 53.

die richtige Einstellung des Vorheizers, da die Versuchstemperatur möglichst immer im letzten Rohr erreicht werden sollte, die Heizung jedoch nach der Pumpleistung ganz verschieden eingestellt werden mußte. Auch diese Maßnahmen wurden durch die vielfach unterteilte elektrische Heizung und die zahlreichen Temperaturmeßstellen sehr erleichtert. Der Druck wurde durch Regelung des Entspannungsventils konstant gehalten. Er schwankte meist nur um höchstens 10 kg/qcm.

Die Proben wurden immer insgesamt aufgearbeitet. Dazu wurde die Probe alkalisch gemacht, das Anilin mit Wasserdampf destilliert und in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Rückstand und Destillat wurden mit Äther extrahiert; die ätherischen Extrakte zum Trocknen eingedampft und

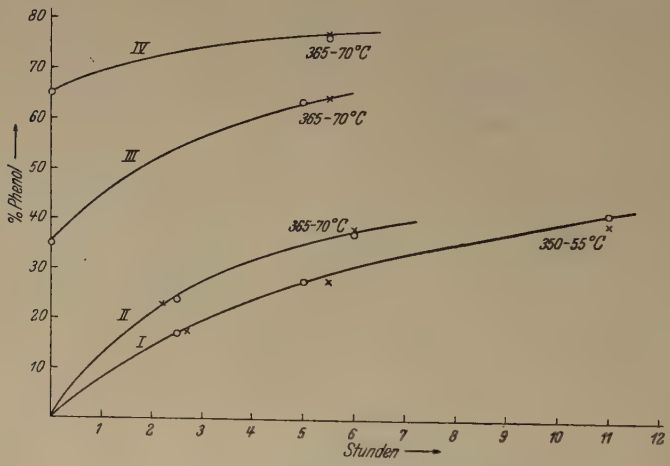


Abb. 5. Reaktionsgeschwindigkeit in flüssiger Phase.

Molverhältnis:	Wasser	:	Anilin	:	Monoammonphosphat
	50	:	1	:	0,242

der Rückstand gewogen. Er bestand meistens aus kristallisierendem Diphenylamin. Waren, wie bei den Versuchen bei den hohen Temperaturen und längsten Zeiten, organische Zersetzungsprodukte vorhanden, so gelang es durch einmalige Umkristallisation, reines Diphenylamin zu gewinnen. Anilin und Phenol wurden in saurer Lösung mit Bromid-Bromat titriert.

Die Angaben in diesem Bericht bedeuten immer den Gehalt an Phenol von der Summe der Anteile an Phenol-Anilin, bzw. den Gehalt an Diphenylamin, dividiert durch die gesamte Menge organischer Substanz.

Versuchsergebnisse.

1. Versuche im unterkritischen Gebiet.

Die Versuche wurden in den unter Apparatur 1 beschriebenen Einschlußröhren durchgeführt. Abb. 5 gibt die Umsatzzeitkurven der Hydrolyse des Anilins zu Phenol, wie man sie bei zwei verschiedenen

Temperaturen knapp unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers erhält,[7] an.

Kurve I und II zeigt den Reaktionsverlauf zu Beginn der Reaktion. III und IV zeigt den Fortgang der Reaktion nach jeweiliger Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Ammoniaks. Qualitativ ergibt sich aus den Kurven unmittelbar, daß die Reaktion zu einem Gleichgewicht führt und die Umsatzgeschwindigkeit durch die Rückreaktion in steigendem Maße gehemmt wird. Die Hydrolyse ist, wie wir weiter feststellen, abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung und nach erster

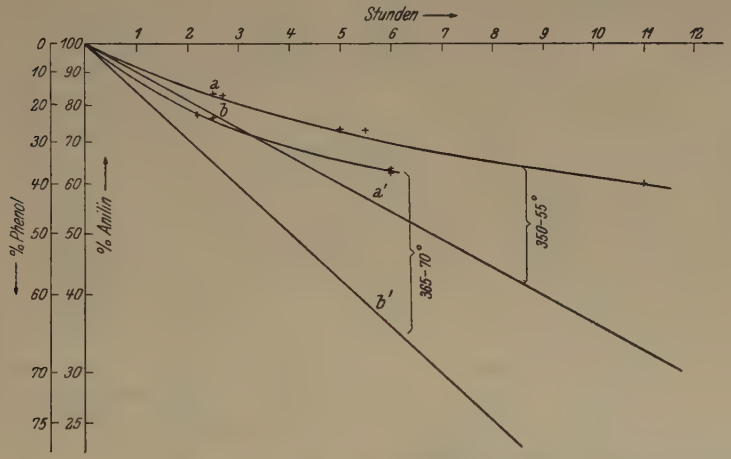


Abb. 6. Hydrolysegeschwindigkeit des Anilins unter Eliminierung der Rückreaktion.

Ordnung abhängig von der Anilinkonzentration. Nach dieser Reaktionsordnung läßt sich die Hydrolysengeschwindigkeit des Anilins auf graphischem Wege unter Eliminierung der Rückreaktion ohne Kenntnis der Gleichgewichtskonstante ermitteln, wie es die Abb. 6 veranschaulicht.

2. Versuche im überkritischen Gebiet.

a) *p_H-Abhängigkeit, Versuche mit Phosphorsäure und Natriumphosphat-Puffergemischen.*

Unsere Versuche erstreckten sich zunächst darauf, den Einfluß des p_H-Wertes der wäßrigen Ansatzlösung auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse zu prüfen. Es wurden Phosphorsäure-Phosphat-Puffergemische verwendet, die bei Zimmertemperatur zwischen p_H-Werten von 1,8 bis 3,1 bzw. 5,8 bis 7,3, bzw. 8,2 bis 9,4 pufferten. Die eingesetzte

[7] Die Versuche wurden von Herrn Dr. *Fitzky* durchgeführt und uns liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt.

Anilinmenge wurde mit 0,8 Mol/Mol Phosphation so bemessen, daß der bei der Reaktion freiwerdende Ammoniak den p_H-Wert höchstens innerhalb des angegebenen Bereiches verschieben konnte. Verwendet wurde Apparatur 1. Abb. 7 gibt die Ergebnisse. Sie zeigt qualitativ, daß eine starke p_H-Abhängigkeit besteht und daß die Anilinhydrolyse also auch im überkritischen Gebiet durch Wasserstoffionen katalysiert wird. Von einer quantitativen Auswertung der Versuche soll abgesehen werden, da die hierfür vor allem notwendigen Umsätze bei kleinen Zeiten aus apparativen Gründen nicht ermittelt werden konnten. Auch traten bei den hohen, für die Pufferung notwendigen

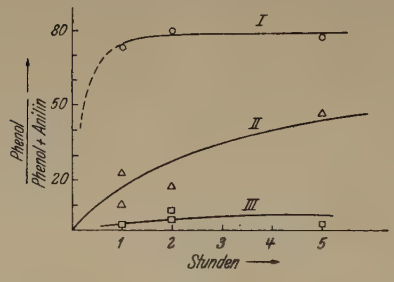


Abb. 7. p_H-Abhängigkeit der Anilin-Hydrolyse bei 415° C

Anilin : Phosphation = 0,8 : 1

I $^9/_{10}$ mol H_3PO_4 $^1/_{10}$ mol NaH_2PO_4
II $^9/_{10}$ mol NaH_2PO_4 $^1/_{10}$ mol Na_2HPO_4
III $^9/_{10}$ mol Na_2HPO_4 $^1/_{10}$ mol Na_3PO_4

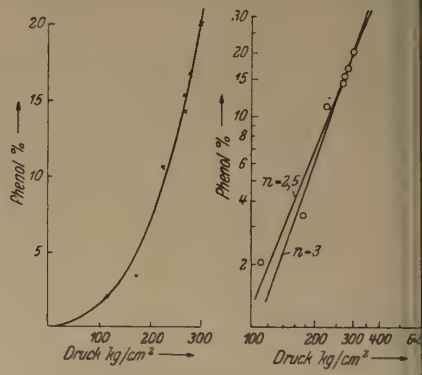


Abb. 8. Druckabhängigkeit der Phenolbildungsgeschwindigkeit

a: Linearer Maßstab
b: Logarithmischer Maßstab

Phosphatmengen Nebenreaktionen auf (Diphenylaminbildung s. weiter unten), die die analytische Umsatzbestimmung erschwerten.

b) *Abhängigkeit der Hydrolysengeschwindigkeit von der Anilinkonzentration.*

Um kinetisch einwandfreie Ergebnisse zu erzielen, ist es erforderlich, das Gemisch über verschiedene, möglichst definierte Zeiten auf möglichst konstanter Temperatur zu halten und in der am Schlusse der Versuchszeit eingestellten Zusammensetzung zur Analyse zu bringen. Diesen Anforderungen genügt Apparatur 1 wegen der großen Wärmekapazität der Hochdruckrohre und des Aluminiumblockes und der dadurch bedingten langen Anheizungs- und Abkühlungsperioden nicht. Die Versuche wurden daher in dem 1 l fassenden Rollautoklaven, der unter Apparatur 2 beschrieben ist, durchgeführt.

Die Frage, ob die Hydrolyse, wie vermutet, nach erster Ordnung verläuft, wurde, wie üblich, so geprüft, daß die Anilinkonzentration bei konstanten sonstigen Bedingungen variiert und die Reaktion jeweils

nach der gleichen Zeit abgebrochen wurde. Bei Verlauf nach erster Ordnung muß dann der prozentuale Umsatz nach gleichen Zeiten bei jeder Anfangskonzentration der gleiche sein. Tabelle 1 zeigt, daß dies für unsere Reaktion tatsächlich der Fall ist. Weiterhin zeigt die Tabelle, daß auch Konstanz der Werte erhalten wird, wenn man die Monoammonphosphatkonzentration mit der Anilinkonzentration parallel laufen läßt. Dieses Ergebnis ist nicht zufälliger Natur, sondern erklärt sich daraus, daß der Fehler, der durch die verschieden große Ammonphosphatmenge im p_H-Wert und damit der Hydrolysengeschwindigkeit entsteht, wegen der thermischen Dissoziation des Ammonsalzes (s. weiter unten) gering ist und dadurch noch kompensiert wird, daß der bei dieser Dissoziation gebildete Ammoniak die Rückreaktion beschleunigt.

Tabelle 1. Geschwindigkeit der Anilin-Hydrolyse in Abhängigkeit von der Anilin-Konzentration bei 440° C.
(Phenol-Ausbeute nach 30 Minuten Reaktionszeit.)

Molares Konzentrationsverhältnis Monoammonphosphat : Wasser : Anilin	Druck kg/qcm	Phenol %
3 : 117 : 10	280	13,6
3 : 117 : 30	283	16,8
3 : 117 : 90	296	11,2
1 : 119 : 30	282	12,2
5 : 115 : 50	288	12,2
7 : 113 : 70	293	12,9

c) *Abhängigkeit der Hydrolyse vom Wasserdampfdruck.*

Die Variation des Wasserdampfpartialdruckes im überkritischen Gebiet liefert eine Reihe von komplexen Ergebnissen, die sich erst bei näherer Diskussion in den wesentlichen Zügen klären. Einige Vorversuche ergaben, daß sich die Hydrolysengeschwindigkeit nicht nur mit der Variation des Molverhältnisses Wasser : Anilin änderte, sondern daß eine deutliche Abhängigkeit vom Gesamtdruck (im wesentlichen also von der absoluten Höhe des Wasserdampfdruckes) besteht.

Es wurden daher eine Reihe von Versuchen in Apparatur 2 durchgeführt, bei denen lediglich die absoluten Mengen variiert wurden, das Molverhältnis zwischen Anilin, Wasser und Katalysator mit 1 : 12 : 0,1 jedoch möglichst konstant blieb. Sie wurden alle bei der gleichen Temperatur von 440° C durchgeführt und nach der gleichen Zeit von 30 Minuten abgebrochen. Das Ergebnis zeigt Abb. 8 a. Die Umsatzgeschwindigkeit (hier die nach gleichen Zeiten erreichte Phenolkonzentration) steigt mit dem Druck in Form einer steilen, parabelartigen Kurve an; ihre Gleichung lautet etwa: $x = p^n$. Trägt man zur Ermittlung des Ex-

ponenten n die Versuchswerte in ein Diagramm mit logarithmischen Koordinaten ein (Abb. 8 b), so erhält man einen Wert für n zwischen 2,5 und 3, je nachdem, welchem von den Werten bei niedrigen Drucken mehr Gewicht beigemessen wird. In diesem Druckbereich steigt also die Umsatzgeschwindigkeit fast mit der dritten Potenz des Druckes an.

Diese starke Druckabhängigkeit verliert sich aber bei weiterer Steigerung des Gesamtdruckes, wie man aus der Tabelle 2 ersieht. Die Werte der Tabelle 2 bei Reaktionszeiten von 40 und 60 Minuten zeigen, daß die Hydrolyse schon bis nahe an das Gleichgewicht fortgeschritten ist, worauf wir noch zurückkommen. Die Werte von 20 Minuten Reaktionszeit sind aber genügend weit vom Gleichgewichtswert entfernt, um die Unabhängigkeit der Hydrolysengeschwindigkeit vom Gesamtdruck bei höheren Drucken als 500 kg/qcm erkennen zu lassen.

Tabelle 2. Geschwindigkeit der Anilin-Hydrolyse bei 440° C in Abhängigkeit vom Gesamtdruck

Katalysator: 2% Monoammonphosphatlösung.
Molverhältnis: Wasser : Anilin : Phosphat = 38 : 1 : 0,12.

Druck kg/qcm	Phenol / Phenol + Anilin		
	20′	40′	60′
690	41,4 43,1	49,2	51,4
540	36,4	50,3	53,9 54,1
470	44,9	51,7	58,9
Katalysator: 3% Monoammonphosphat. Molverhältnis: Wasser : Anilin : Phosph. = 27,7 : 1 : 0,125.			
700	37,7	51,8	53,3
545	37,4	48,2	52,1
480	37,4	49,2	54,0

d) *Die Abhängigkeit der Katalysatorwirkung (Wasserstoffionenkonzentration) von der Dichte des Wasserdampfes.*

Die unter c) gefundene Druckanomalie kann nicht ihre kinetische Ursache in der Konzentration von Anilin oder Wasser haben, es sei denn, daß man die üblichen kinetischen Gesetzmäßigkeiten als nicht mehr gültig ansehen will. Dazu liegt aber nach dem in den vorhergehenden Kapiteln Mitgeteilten nicht die geringste Veranlassung vor. Bleibt also als Ursache nur die Veränderung, die der Katalysator bei steigendem Gesamtdruck durch den damit gegebenen Anstieg der Wasserdampfdichte erleidet.

Den Anstieg der Dichte des Wasserdampfes im überkritischen Gebiet können wir aus der bereits wiedergegebenen Abb. 2 bei verschiedenen Temperaturen entnehmen. Man sieht daraus, daß die Dichte im überkritischen Gebiet in einem bestimmten Druckbereich sehr rasch ansteigt und daß dieser Druckbereich um so kleiner, der Anstieg der Dichte damit um so plötzlicher erfolgt, je niedriger die Temperatur ist oder, anders ausgedrückt, je näher die Temperatur der kritischen Temperatur liegt.

Die Änderung der Dichte mit dem Druck hat nun sicher die Steigerung der Dielektrizitätskonstante des Wasserdampfes zur Folge und damit auch die Zunahme der Dissoziation des Katalysators. Diese bei höherer Dichte gegebene größere Wasserstoffionenkonzentration bedingt also die Beschleunigung der Reaktion.

Über die quantitative Größe der Wasserstoffionenkonzentration gestatten unsere Versuche noch keine Aussage, vor allem deswegen, weil das als Katalysator verwendete primäre Ammonphosphat bei den Versuchstemperaturen thermisch zerfallen ist nach der Gleichung:

$$NH_4H_2PO_4 \rightleftharpoons NH_3 + H_3PO_4. \qquad (2)$$

Für die Katalyse sind also in erster Linie die Wasserstoffionen der Phosphorsäure des obigen Gleichgewichtes maßgebend. Die an sich mögliche Ermittlung dieser Wasserstoffionenkonzentration durch kinetische Messungen läßt keinen Rückschluß auf das Gleichgewicht zu, da ja auch der Dissoziationsgrad der Phosphorsäure unbekannt ist. Dieser Dissoziationsgrad läßt sich wohl durch Messung mit reiner Phosphorsäure ermitteln, wobei aber der bei der Reaktion freiwerdende Ammoniak auch diese Bestimmung erschwert.

Einen ungefähren Anhaltspunkt für die Lage des thermischen Gleichgewichtes (2) haben wir aber durch Versuche gewonnen, bei denen wir den thermischen Dissoziationsgrad des Monoammonphosphates als Bodenkörper bestimmten. Wir arbeiteten dazu bei 450° C bei einem Wasserdampfpartialdruck von rund 200 kg/qcm, der genügte, um die Entwässerung der Phosphorsäure zu verhindern, bei dem aber die Dampfdichte so niedrig war, daß das Ammonphosphat in der Dampfphase nicht gelöst wurde. Bodenkörper und Dampfphase wurden getrennt analysiert. Im Kondensat der Dampfphase fand sich keinerlei Phosphorsäure, dagegen reichlich Ammoniak. Der Bodenkörper bestand aus einem Gemisch von Phosphorsäure und Monoammonphosphat im molaren Verhältnis von etwa 1 : 1. Wurde der Versuch mit Anilin durchgeführt, so fanden sich die organischen Bestandteile Anilin und daraus gebildetes Phenol im Kondensat der Dampfphase.[8]

Daß tatsächlich die gesteigerte Wasserstoffionenkonzentration, wie sie durch Steigerung des Wasserdampfdruckes und damit der Dichte erzielbar ist, für die gefundene Erhöhung der Hydrolysengeschwindigkeit verantwortlich ist, zeigen auch die in der folgenden Tabelle 3 und 4 sowie in Abb. 9 angegebenen Versuche. Diese Versuche sind in Apparatur 3 bei einer Wasserdampfdichte durchgeführt, bei der der eingesetzte Katalysator vollständig gelöst und der Temperatur entsprechend in Ionen dissoziiert ist. Die Hydrolysengeschwindigkeit verläuft proportional der

[8] Anilinphosphat ist also bei den gewählten Temperaturen nicht mehr beständig.

Tabelle 3. Geschwindigkeit der Anilin-Hydrolyse bei 440° C und 700 kg/qcm in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration.
Wasser : Anilin = 75 : 1.

Katalysator-konzentration %	Verweilzeit Minuten	Molverhältnis Wasser : Anilin : Phosphat	Phenol / Phenol + Anilin	Diphenylamin
0,24	20	72,7 : 1 : 0,025	12,6	1,6
	40	73,3 : 1 : 0,026	20,6	1,9
	60	73,0 : 1 : 0,026	26,8	1,2
2	20	74,3 : 1 : 0,240	47,0	5,6
	40	73,3 : 1 : 0,234	57,8	6,5
	60	73,9 : 1 : 0,237	65,9 bis 72,8	4,8
8	20	77,5 : 1 : 1,115	61,4	5,3
	40	70,4 : 1 : 0,957	61,4	7,4
	60	73,7 : 1 : 1,0	62,4	6,0

Tabelle 4. Geschwindigkeit der Anilin-Hydrolyse bei 440° C und 700 kg/qcm in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration.
Katalysator : Monoammonphosphat.
Wasser : Anilin $\simeq$ 16 : 1.

Katalysator Konzentration %	Verweilzeit Minuten	Molverhältnis Wasser : Anilin : Phosphat	Phenol / Phenol + Anilin	Diphenylamin
8	30	16,1 : 1 : 0,220	44,0	14,5
	60	16,1 : 1 : 0,222	48,1	14,8
4	30	15,8 : 1 : 0,103	40,8	15,2
	60	15,9 : 1 : 0,104	43,3	19,4
1	30	16,1 : 1 : 0,025	24,3	9,8
	60	16,2 : 1 : 0,026	34,7	11,7

Katalysatorkonzentration und damit auch der Wasserstoffionenkonzentration. Da wir aus apparativen Gründen mit kürzeren Verweilzeiten als in den Unterlagen angegeben nicht arbeiten konnten, sei von einer näheren (quantitativen) Auswertung der Versuche abgesehen.

Auf die in der letzten Spalte der Tabellen angegebenen Diphenylaminmengen, die in einer Nebenreaktion gebildet werden, kommen wir noch zurück.

e) *Löslichkeit von phosphorsauren Salzen (Phosphorsäure) im überkritischen Wasserdampf.*

Einen weiteren, und zwar unmittelbaren Beweis für den Einfluß der Wasserdampfdichte liefern Versuche, die zur Ermittlung der Löslichkeit von Phosphorsäure und ihren Salzen im überkritischen Wasserdampf durchgeführt wurden.

1. *Qualitative Versuche.* Lösungen von primärem Ammonphosphat und Natriumphosphat in Konzentrationen von 1 und 10% wurden in Glaskapillaren eingeschlossen und bis 410° C erhitzt. Hierzu wurde ein mit 2 Boh-

rungen versehener zylindrischer Aluminiumblock verwendet, der mit Gasflammen geheizt wurde. Die eine Bohrung diente zur Aufnahme eines Thermometers; in die andere geschlitzte Bohrung wurde das Kapillarröhrchen eingesetzt. Der Schlitz war gerade so weit, daß man die Vorgänge im Innern des Röhrchens gut beobachten konnte. Die Kapillarröhrchen wurden aus Jenaer Glas angefertigt, da normales Glas zu schnell angegriffen wurde. Die Kapillaren wurden in jedem Fall zu einem Drittel gefüllt.

Beim Erhitzen zeigten die Lösungen mit primärem Ammonphosphat folgendes Verhalten: sobald die höchste Temperatur des Wassers erreicht wurde, verdampfte die Flüssigkeit ziemlich rasch, was im Abwandern des Meniskus von der Mitte des Kapillarrohres an dessen Ende zu beobachten war. Bei den 10%igen Lösungen blieb jedoch am unteren Ende ein kleiner Rest lebhaft siedender Flüssigkeit zurück, der auch beim Erhitzen über

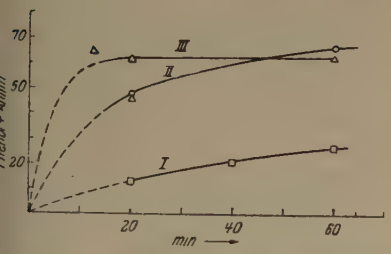


Abb. 9. Abhängigkeit der Hydrolyse-Geschwindigkeit bei 440° C und 700 kg/qcm von der Katalysator-Konzentration.

Molverhältnis:	Wasser:	Anilin:	Katalysator
I	75 :	1 :	0,022
II	75 :	1 :	0,24
III	75 :	1 :	1

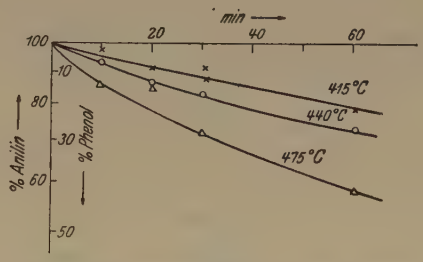


Abb. 10. Geschwindigkeit der Anilin-Hydrolyse im überkritischen Gebiet bei 280 kg/qcm.

Molverhältnis:	Anilin:	Wasser:	Katalysator
	1 :	16 :	0,25

410° C nicht verschwand. Die 1%igen Lösungen hinterließen diesen Flüssigkeitsrest nicht.

Mit den 10%igen Lösungen von primärem Natriumphosphat gelang es selbst unter Verwendung engster Kapillaren nicht, einen entsprechenden Versuch zu machen, da diese regelmäßig platzten. Nur mit 3- bis 6%igen Lösungen gelang die Erhitzung bis über 410° C. Die Beobachtungen waren sehr erschwert, da die Kapillaren sehr eng sein mußten und außerdem selbst das Jenaer Glas ziemlich stark von diesen Lösungen angegriffen wurde. Eine Ausscheidung von Kristallen oberhalb des kritischen Punktes von Wasser konnte nicht beobachtet werden. Ebenso trat der bei den Ammonphosphatlösungen beobachtete Flüssigkeitsrückstand bei Lösungen bis 6% nicht auf.

Die Versuche zeigen, daß 1%iges Ammonphosphat und 1,3- und 6%iges Natriumphosphat im überkritischen Wasserdampf bei dem in den Kapillaren herrschenden Dichteverhältnis löslich waren. 10%ige Ammonphosphatlösung löste sich nicht mehr, sondern zeigte die Abscheidung einer Flüssigkeit, die nach dem unter d) Gesagten nur konzentrierte Phosphorsäure sein kann.

2. *Quantitative Versuche.* Die Versuche wurden in Apparatur 3 durchgeführt. Es wurden Lösungen steigender Konzentration durch die Apparatur gepumpt und ihre Konzentration nach Entspannung durch

Titration bestimmt. Dabei wurde eine bestimmte Lösung zunächst bei dem höchstmöglichen Druck gepumpt. Sobald die Konzentration der entspannten Lösungen gleich der Anfangskonzentration war, konnte mit vollständiger Löslichkeit gerechnet werden. Nun wurde der Druck stufenweise gesenkt, bis die Konzentration der entspannten Lösung deutlich absank. Hierdurch zeigte sich Abscheidung von Salz in der Apparatur infolge unvollständiger Löslichkeit an. Die Versuche ergaben folgende überraschend hohe Löslichkeiten bei 440° C (s. Tabelle 5).

Tabelle 5. Löslichkeit von Monoammonphosphat im überkritischen Wasserdampf bei 440° C.

Wasserdampfdruck in kg/qcm	Wasserdampfdichte in g/ccm	Gelöste Monophosphatmenge in %
350	0,234	2
400	0,317	3
650	0,53	11,3

f) *Die Temperaturabhängigkeit der Hydrolyse.*

Nach dem unter b) und d) Gesagten erfordert die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit, solange man nicht alle Parameter, speziell die Wasserstoffionenkonzentration, genau kennt und damit die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für verschiedene Temperaturen berechnen kann, streng vergleichbare Versuche. Es genügt nicht, wenn bei gleichem Molverhältnis Anilin : Wasser : Katalysator und gleichem Gesamtdruck gearbeitet wird. Die Auswertung solcher Versuche, die in der Abb. 10 wiedergegeben sind, ergibt keine brauchbaren Werte. Der Grund dazu liegt darin, daß die Dichten bei gleichem Gesamtdruck, aber verschiedener Temperatur, sehr verschieden und damit auch die Wasserstoffionenkonzentrationen verschieden sind. Die Versuche bei höherer Temperatur besitzen vergleichsweise eine zu kleine Dichte, wie aus Abb. 2 unmittelbar zu entnehmen ist, und dadurch fallen die Umsatzwerte mit steigender Temperatur zu klein aus. Die Temperaturabhängigkeit (Aktivierungsenergie) der Reaktion wird nicht konstant und etwa halb so groß wie in der unterkritischen Phase gefunden. Richtige Werte sind nur zu er-

Tabelle 6. Hydrolysengeschwindigkeit nach graphischer Elimination der Rückreaktion bei verschiedenen Temperaturen. $C_6H_5NH_2 : H_2O : NH_4H_2PO_4 = 1 : 50 : 0{,}25$.

t in °C	T	$1/T \cdot 10^3$	Halbwertszeit in Minuten	$k \cdot 10^3$ in min^{-1}	$\log (k \cdot 10^4)$
350 bis 355	625	1,60	420	0,75	0,875
365 bis 370	640	1,563	240	1,25	1,097
440 ± 2*	713	1,402	6,5	46,3	2,666

* Dieser Versuch ist aus den vergleichbaren Umsatzkurven der Abb. 12 gemittelt.

warten, wenn Versuche bei gleichem Molverhältnis und gleichen Dichten ausgewertet werden, wobei noch, wenn auch als unbedeutender Fehler, die Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Dissoziation der Phosphorsäure unberücksichtigt bleibt. Solche Versuche im überkritischen Gebiet über einen hinreichenden Dichtebereich liegen bis jetzt nur für 440° C vor. Ihr Ergebnis soll mit den Versuchen im unterkritischen Gebiet verglichen werden, da ja in erster Linie der stetige Anschluß der Umsetzung in den beiden Phasen interessiert. Die übliche Auswertung der folgenden Tabelle 6 unter Heranziehung der Halbwertzeiten ergibt die in der Abb. 11 dargestellten Werte. Man entnimmt dieser Abbildung, daß die Versuchswerte leidlich gut aneinander anschließen, besonders wenn man bedenkt, daß der bei 365 bis 370° ermittelte Wert wegen der bei dieser Temperatur bereits rasch abfallenden Dichte des Wassers sicher gedrückt liegt. Die Aktivierungsenergie der Anilinhydrolyse ergibt sich in der Größe von 40 Kcal/mol.

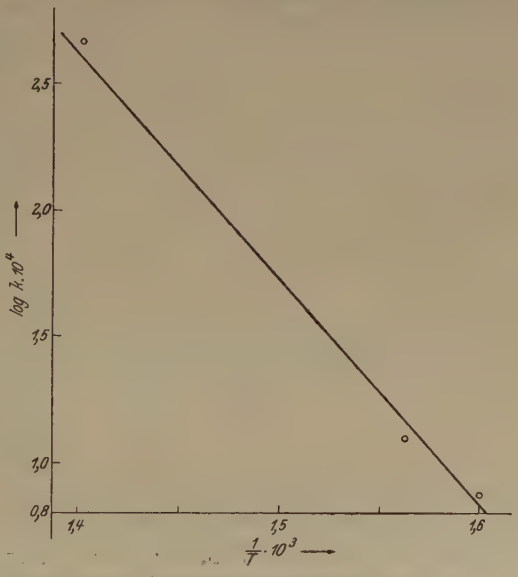


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der Anilin-Hydrolyse.

g) *Das Gleichgewicht.*

Wie bereits eingangs erwähnt und aus den vorstehenden Tabellen und Kurven ersichtlich, führt die Hydrolyse des Anilins zu Phenol zu einem Gleichgewicht, für das gilt:

$$\frac{[C_6H_5OH]\,[NH_3]}{[C_6H_5NH_2]\,[H_2O]} = K_c. \qquad (1a)$$

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_c für den bei unseren Versuchen in Frage kommenden Druck- und Temperaturbereich scheitert daran, daß im kritischen Gebiet die Aktivitäten der Reaktionspartner auch nicht annähernd abgeschätzt werden können.[9]

Wir waren daher auf die experimentelle Bestimmung des Gleichgewichtes angewiesen, das weniger für die beschriebene Hydrolyse als

[9] Für normale Druckverhältnisse ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von wenigen Kcal/mol und damit eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit.

für ihre technische Durchführbarkeit von Interesse ist. Dazu haben wir zahlreiche Versuchsreihen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 360 und 440° C aufgenommen. Die Grenzwerte für die Gleichgewichte bei den betreffenden Temperaturen wurden für einzelne Versuchsreihen durch Umkehren der Reaktion, ausgehend von Phenol und Ammoniak, sehr gut bestätigt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Das Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur wenig gegen größere Phenolkonzentration.[9] Aus Abb. 5 folgt beispielsweise eine Gleichgewichtskonzentration von Phenol zwischen 45 und 50%, wenn

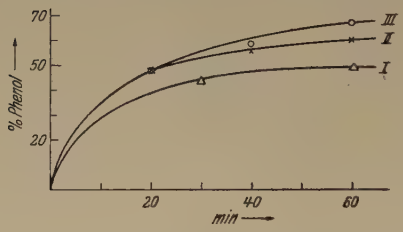


Abb. 12. Abhängigkeit der Hydrolyse-Geschwindigkeit von der Wasserkonzentration.

Molverhältnis:	Wasser	:	Anilin	:	Katalysator
I	16	:	1	:	0,22
II	37	:	1	:	0,25
III	74	:	1	:	0,24

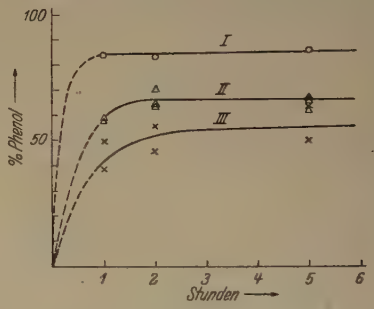


Abb. 13. Geschwindigkeit der Anilin-Hydrolyse bei 415° C. Phosphorsäure-Ammonphosphat, Puffergemisch als Katalysator.

Molverhältnisse: Anilin: Phosphation = 0,8: 1
I $^9/_{10}$ mol H_2PO_4 $^1/_{10}$ mol $NH_4H_2PO_4$
II $^9/_{10}$ mol $NH_4H_2PO_4$ $^1/_{10}$ mol $(NH_4)_2HPO_4$
III $^9/_{10}$ mol $(NH_4)_2HPO_4$ $^1/_{10}$ mol $(NH_4)_3PO_4$

mit 50-fachem Wasserüberschuß gearbeitet wird, während entsprechende Werte für 440° C, wie aus der folgenden Abb. 12 hervorgeht, einen Gleichgewichtswert für Phenol von 60 bis 65% ergeben.

Daß es sich um ein wahres Gleichgewicht handelt, folgt, abgesehen von seiner erwähnten Einstellungsmöglichkeit von seiten Phenol und Ammoniak, auch aus dem Einfluß, den der bei der thermischen Dissoziation von primären Ammonphosphat entstehende Ammoniak auf die Lage des Gleichgewichtes ausübt; die Versuche sind in Abb. 13 und Tabelle 7 zusammen mit Abb. 14 wiedergegeben. Speziell die Abb. 13 zeigt noch, daß eine Pufferung mit Phosphorsäure-Ammonphosphat bei den in Frage stehenden Temperaturen nicht mehr möglich ist. Zum Vergleich sei noch auf die Abb. 7 hingewiesen.

h) *Die Nebenreaktionen (Diphenylaminbildung).*

Wie aus den Tabellen 3, 4 und 7 zu entnehmen war, tritt neben Phenol bei der Hydrolyse auch Diphenylamin auf, das bei kurzen Verweilzeiten und Temperaturen bis zu 440° von unwesentlichen Mengen zersetzter organischer Substanz dunkel gefärbt ist und sich durch einmalige Umkristallisation rein erhalten läßt.

Dieses Auftreten von Diphenylamin könnte damit in Zusammenhang gebracht werden, daß sich zunächst aus 2 Mol Anilin unter Abspaltung von Ammoniak Diphenylamin bildet,[10] welches mit Wasser weiterreagiert zu 2 Mol Phenol und Ammoniak.

$$2\,C_6H_5\,NH_2 = = C_6H_5\,NH\,C_6H_5 + NH_3,$$
$$C_6H_5\,NH\,C_6H_5 + 2\,H_2O = = 2\,C_6H_5OH + NH_3.$$

Diese Auffassung konnte jedoch durch Hydrolyse des Diphenylamins allein widerlegt werden. Es bildeten sich gleiche Teile Phenol und Anilin (s. Tabelle 8) nach folgender Gleichung:

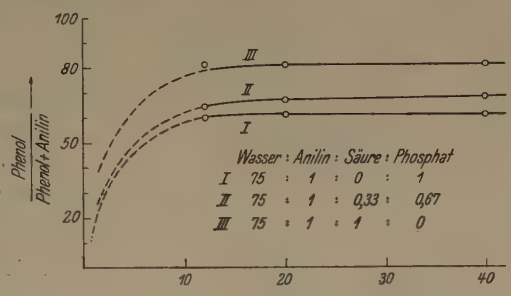


Abb. 14. Abhängigkeit der Hydrolyse-Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage bei 440° C von der Katalysator-Zusammensetzung. (Zeit in Minuten.)

$$C_6H_5\,NH\,C_6H_5 + H_2O = C_6H_5OH + C_6H_5NH_2.$$

Tabelle 7. Geschwindigkeit der Anilinhydrolyse und Gleichgewichtslage bei 440° C und 700 kg/qcm in Abhängigkeit von der Katalysatorenzusammensetzung.

A: Wasser : Anilin ≃ 75 : 1 Mol.

Katalysator	Verweilzeit Minuten	Molverhältnis Wasser	Anilin	Säure	Phosphat	Phenol / Phenol + Anilin	Diphenylamin
Monoammonphosphat 8%	12	71,9 :	1 :	0 :	1,043	60,1	5,2
	20	77,5 :	1 :	0 :	1,115	61,4	5,3
	40	70,4 :	1 :	0 :	0,957	61,4	7,4
	60	73,7 :	1 :	0 :	1,0	62,4	6,0
$^2/_3$ Monoammonphosphat 5,33% + $^1/_3$ Phosphorsäure 2,3%	12	71,5 :	1 :	0,350 :	0,691	64,3	4,3
	20	77,2 :	1 :	0,368 :	0,725	67,0	4,4
	40	76,9 :	1 :	0,351 :	0,694	68,2	5,0
Phosphorsäure 6,9%	12	72,9 :	1 :	1,026 :	0	81,1	5,4
	20	71,8 :	1 :	0,865 :	0	81,2	5,2
	B: Wasser : Anilin ≃ 150 : 1 Mol.						
$^2/_3$ Monoammonphosphat 5,33% + $^1/_3$ Phosphorsäure 2,3%	12	146,9 :	1 :	1,400 :	0,708	72,7	2,3
	20	149,6 :	1 :	1,354 :	0,687	76,6	3,1
Phosphorsäure 6,9%	12	144,6 :	1 :	2,0 :	0	85,3	5,7
	20	152,1 :	1 :	2,12 :	0	87,4	2,4

[10] Nach dieser Reaktionsgleichung wird technisch Diphenylamin hergestellt, jedoch unter Abwesenheit von Wasser mit Phosphorpentachlorid als Katalysator.

Darnach ist also Diphenylamin kein *Zwischen*produkt der Hydrolyse des Anilins zu Phenol, sondern ein hinsichtlich hohen Umsatzes zu Phenol unerwünschtes *Neben*produkt, da es sich mit Wasser zur Hälfte wieder in Anilin zurückverwandelt. Es bildet sich um so mehr, je niedriger die Wasserkonzentration ist, je höher bei gegebener Wasserkonzentration die Katalysator- bzw. Säurekonzentration ist, wie aus den erwähnten drei Tabellen unmittelbar zu entnehmen ist. Den Einfluß der Temperatur auf die Diphenylaminbildung zeigt die folgende Abb. 15, wozu zu bemerken ist, daß bei 475° schon wägbare Mengen zersetzter organischer Substanz auftreten.

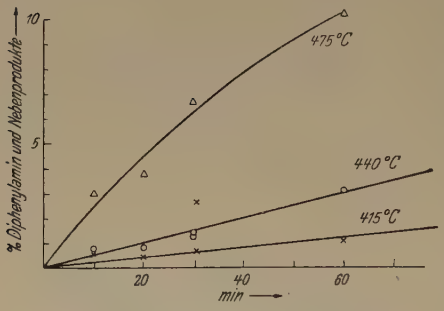


Abb. 15. Geschwindigkeit der Nebenprodukte-Bildung bei der Anilin-Hydrolyse.

Tabelle 8. Hydrolyse des Diphenylamins bei 440° C.

Molares Konzentrationsverhältnis			Druck kg/qcm	Zeit Minuten	Ausbeute %	
Mono-ammon-phosphat	Wasser	Diphenyl-amin			Anilin	Phenol
1	: 119 :	10	283	30	4,0	4,0
1	: 119 :	10	273	60	7,1	7,4

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die geschilderten Versuche beweisen wohl hinreichend, daß die Hydrolyse von Anilin zu Phenol gemäß der einfachen Gleichung

$$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_6H_5OH + NH_3 \qquad [H^{\cdot}] \qquad (1)$$

erfolgt und durch Wasserstoffionen katalysiert wird. Der denkbare Reaktionsverlauf über Diphenylamin als Zwischenprodukt ist auszuschließen. Eine genauere Diskussion des Mechanismus dieser Wasserstoffionenkatalyse soll so lange zurückgestellt werden, bis durch weitere Messungen die Kinetik quantitativ geklärt werden kann.

Die Versuchsergebnisse sollen aber in anderer Hinsicht eingehender diskutiert werden. Vor einigen Jahren hat *O. Fuchs*[11] über Messungen berichtet, die er gemeinsam mit *F. Spillner*[12] bis zu Drucken von

[11] Z. Elektrochem. **47**, 101 (1941).

[12] S. dazu Chem. Fabrik **13**, 405 (1940). In dieser Arbeit ist auch die einschlägige Literatur und die technische Bedeutung der Messungen für Hochdruckkessel-Anlagen bzw. Turbinen näher diskutiert.

300 kg/qcm und Temperaturen bis über 400° C unternommen hat und die erstmalig quantitative Unterlagen dafür erbrachten, daß hochgespannter Wasserdampf bis in das überkritische Gebiet hinein anorganische Salze, wie Natriumchlorid, Natronlauge, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, *echt* zu lösen vermag. Die genauere Untersuchung, die speziell für die Löslichkeit des Natriumchlorids eingehend durchgeführt wurde, hatte folgende zwei bemerkenswerte Ergebnisse:

1. Die Lösungen der Salze im Dampf wiesen keine Leitfähigkeit von Belang auf.

2. Der Gehalt an Salz im Dampf, der mit der wäßrigen Lösung im Gleichgewicht stand (genauer untersucht für NaCl), war für einen weiten Konzentrationsbereich der wäßrigen Lösung konstant.

Als Erklärung dieses Befundes wird die Hydrolyse des Natriumchlorids gemäß der Gleichung:

$$NaCl + H_2O \rightleftarrows NaOH + HCl, \qquad (3)$$

die in der Gasphase vollständig, in der damit im Gleichgewicht stehenden Lösung zum geringen Teil statthaben soll, angeführt. Wir haben schon damals auf Grund der ersten Versuche der Anilinhydrolyse im überkritischen Gebiet gegen diese Erklärung Bedenken geäußert.[13]

Das vorstehend wiedergegebene Versuchsmaterial beweist nun wohl eindeutig, daß die Löslichkeit von Salzen im Wasserdampf sich stetig an die in wäßriger Lösung anschließt, sofern die Dichte entsprechend in Betracht gezogen wird. Darüber hinaus läßt unser Versuchsmaterial aber wohl kaum eine andere Deutung zu als die, daß auch in der überkritischen Gasphase Ionen vorhanden sind. Keinesfalls finden wir Anhaltspunkte für das Einsetzen hydrolytischer Erscheinungen obiger Formulierung (3), die sich gerade bei der von uns untersuchten Hydrolyse eindeutig hätten zeigen müssen. Es sei nur in diesem Zusammenhange auf die Hydrolyseversuche mit Puffergemischen hingewiesen und den vergleichbaren Verlauf der Hydrolyse unter und über dem kritischen Punkt des Wassers.

Wenn man nicht die sehr unwahrscheinliche Annahme machen will, daß speziell die von *O. Fuchs* untersuchten Salze ein prinzipiell anderes Verhalten zeigen als die Salze der Phosphorsäure, bleibt die Frage zu diskutieren, wieweit die unter 1. und 2. zusammengefaßten Ergebnisse von *O. Fuchs* zwingenderweise zu der von ihm vorgeschlagenen Formulierung (3) führen bzw. die ihnen zugrunde liegenden Versuche stichhaltig sind.

Das Argument der Konstanz des Salzgehaltes im Dampf ist sicher auch so zu deuten, daß bei den relativ niedrigen Drucken bis 300 kg/qcm, bei denen *O. Fuchs* gearbeitet hat, die Sättigungskonzentration des

[13] S. dazu die Diskussionsbemerkungen von *F. Patat*: Z. Elektrochem. **47**, 110 (1941).

Dampfes bereits bei kleinerer Salzkonzentration der Lösung erreicht ist. Die Lösung fungiert von da ab als Bodenkörper für die Dampfphase.

Schwerer wiegt das erste Argument, das Fehlen jeder Leitfähigkeit. Da wir wohl eindeutig die Existenz von Ionen nachgewiesen haben, müßten diese auch eine praktische Leitfähigkeit ergeben. Die diesbezüglichen Versuche von *Fuchs* und *Spillner* ergeben nun keine definitiven, sondern nur in summa für eine diskutable Leitfähigkeit viel zu kleine Werte. Es ist aber zu bedenken, daß die Meßanordnung, die *Spillner* verwendet, insofern zur Kritik Anlaß geben könnte, als innerhalb eines eisernen Druckgefäßes mit (selbstverständlich isolierten) Platinelektroden Leitfähigkeiten gemessen werden. Das Auftreten von Ionen in der Dampfphase führt unter diesen Umständen sicher zu Bildung von Kurzschlußelementen, durch die jedenfalls die Messung der Leitfähigkeit gestört werden kann. Wir konnten diese Elementbildung eindeutig bei Korrosionsversuchen nachweisen, die wir zur Festlegung des besten Auskleidungsmaterials unserer Apparatur angestellt haben.[14]

O. Fuchs sieht auch den Hauptbeweis der fehlenden Leitfähigkeit weniger in ihren Meßwerten, als in dem wesentlich exakter gemessenen kleinen Wert für die DK des hochgespannten Wasserdampfes von etwas über 2. Abgesehen von der erwähnten Störung auch dieser Meßergebnisse durch Kurzschlußelementbildung, bedeutet eine niedrige DK nicht zwangsweise das Ausbleiben jeglicher Ionenbildung. Darüber hinaus ist aber auf keinen Fall aus dem Fehlen von Ionen auf Unlöslichkeit des Salzes zu schließen.

Es erscheint uns, da die Löslichkeit von anorganischen Salzen in hochgespanntem Wasserdampf ja durch die Versuche von *Fuchs* und unsere Versuche sichergestellt ist, weniger beklemmend zu sein, eine nichtionogene Löslichkeit von anorganischen Salzen anzunehmen, als die hydrolytische Spaltung zu undissoziierten starken Säuren und Laugen in Betracht zu ziehen.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Hydrolyse des Anilins zu Phenol unterhalb und oberhalb des kritischen Punktes des Wassers mit Phosphorsäure und ihren Salzen als Katalysator beschrieben. Dazu werden Bau- und Arbeitsweise einer kontinuierlichen Apparatur für Drucke bis 700 kg/qcm und Temperaturen bis 450° C mitgeteilt.

2. Die Hydrolyse folgt im gesamten untersuchten Bereich bekannten kinetischen Gesetzmäßigkeiten und wird durch Wasserstoffionen katalysiert.

---

[14] S. dazu *F. Patat*: Zur Korrosion der im überkritischen Wasserdampf gelösten Phosphorsäure und ihrer Salze, Österr. Chem.-Ztg. **48**, 83 (1947).

3. Einige Löslichkeitswerte von primärem Ammonphosphat im überkritischen Wasserdampf werden angegeben.

4. Im überkritischen Wasserdampf gelöste Phosphorsäure bzw. phosphorsaures Salz ist in Ionen gespalten.

5. Primäres Ammonphosphat ist bei 450° C etwa zur Hälfte in Ammoniak und Phosphorsäure thermisch dissoziiert.

6. Die Aktivierungsenergie der Hydrolyse wird im unterkritischen und überkritischen Gebiet gleich und in der Größenordnung von 40 Kcal/mol gefunden.

7. Die Hydrolyse führt zu einem Gleichgewicht, das zwischen Temperaturen von 360° und 440° C experimentell bestimmt wird.

8. Neben der Hydrolyse läuft die Bildung von Diphenylamin als Neben-, nicht als Zwischenprodukt, wie experimentell gezeigt werden kann.

9. Die Versuchsergebnisse werden in erster Linie im Hinblick auf die Löslichkeit von anorganischen Salzen im hochgespannten und überkritischen Wasserdampf näher diskutiert. Dabei ergibt sich, daß die von *O. Fuchs* aufgestellte Hypothese eines Zerfalls von Salzen im überkritischen Gebiet nach $NaCl + H_2O \rightleftharpoons NaOH + HCl$ kaum reell sein dürfte, vielmehr erfolgt der Übergang aus der unterkritischen zur überkritischen Phase, wenn die Bedingungen (Dichte!) vergleichbar gehalten werden, stetig und ohne daß anormale Erscheinungen auftreten.

Über die Bestimmung des Stickstoffs in geringsten Mengen organischer Substanzen.

Von

E. Abrahamczik, Heidelberg.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Bei der Arbeiten über Vitamine, Hormone, Farbstoffe aus dem Tier- und Pflanzenreich und vielen anderen wichtigen Inhaltsstoffen der lebenden Zelle opfert der Forscher nur ungern für die Elementaranalyse und die Bestimmung verschiedener Molekülgruppen kostbare Substanzmengen in der Größenordnung von 10 bis 100 Milligramm. Oft besitzt er solche Mengen gar nicht. Es liegt daher das Bedürfnis vor, für solche Fälle über Analysenverfahren zu verfügen, bei denen die angewandte Substanzmenge um eine oder sogar zwei Zehnerpotenzen unter der für die Mikroanalyse bisher üblichen Menge liegt, also statt Milligrammen nun Zehntel oder eventuell Hundertstel Milligramm beträgt. Während meiner Tätigkeit am 1. Chemischen Institut der Universität Wien erhielt ich daher von Herrn Professor *H. Mark* die Anregung, mich mit der Ausarbeitung solcher Methoden zu befassen. Die am leichtesten zu lösende Teilaufgabe schien mir die „*Submikro*"-Bestimmung des Stickstoffs zu sein.

Außerdem erforderten in den Jahren 1935 und 1936 angestellte Untersuchungen über die Beeinflussung der Permeabilität von Pflanzenzellen durch Amine[1] eine sehr empfindliche Methode zur Bestimmung organisch gebundenen Stickstoffs. Wollte man die Aufarbeitung sehr großer Mengen Pflanzenmateriales vermeiden, so mußten etwa 1 bis 3 γ Stickstoff nach Überführung in Ammoniak genau bestimmt werden.

Eine auf dem Prinzip der gasvolumetrischen Messung des elementaren Stickstoffs oder der acidimetrischen Titration des nach *Kjeldahl* erhaltenen Ammoniaks beruhende Bestimmung erschien unvorteilhaft. Wir griffen

[1] *R. Raff* und *E. Abrahamczik*, Z. exp. Med. **97**, 835 (1936).

daher auf die empfindlichste Reaktion des Ammoniaks zurück, die Farbreaktion mit *Nesslers* Reagens. Führt man diese Reaktion in der Weise aus, wie sie bei der Bestimmung des NH_3 in natürlichen Wässern[2] zumeist vorgenommen wird, nämlich in Glasrohren von etwa 16 mm Durchmesser und einem Fassungsvermögen von 50 ccm, wobei die gefärbte Lösung eine Schicht von 250 mm Höhe einnimmt, so lassen sich $5 \cdot 10^{-7}$ g N eben noch nachweisen (Erfassungsgrenze im Sinne *Feigls*), wobei die Grenzkonzentration $1 : 10^8$ beträgt. Bei visuellem Vergleich und bei der photometrischen Messung im *Pulfrich*-Photometer erzielt man die größte Genauigkeit bei Gehalten von etwa 1 bis $4 \cdot 10^{-5}$ g N. Sie beträgt im ersten Fall etwa 5%, photometrisch etwa 1%. Bei Substanzen mit einem Gehalt von 5 bis 20% N ist die anzuwendende Substanzmenge dann etwa 0,1 bis 0,5 mg. Ohne also an den in der Wasseranalyse üblichen Geräten und Verfahren — Messung in 250 mm langer Schicht, 50 ccm Gesamtvolumen — etwas zu ändern, läßt sich bereits die gewünschte Herabsetzung der angewandten Substanzmenge auf Zehntel Milligramme erreichen.

Zehntel-Milligramm-Verfahren; kolorimetrische oder photometrische Messung in 250 mm hoher Schicht bei 50 ccm Bestimmungsvolumen.

Als Waage läßt sich zur Not, wenn die Genauigkeitsansprüche nicht sehr groß sind, eine der üblichen Mikrowaagen verwenden, auf welcher Wägungen auf 1 bis 2 γ genau erfolgen können. Vorteilhafter ist es, die Einwaagen auf einer Spezialtorsionswaage (z. B. einer *Nernst*-Waage) auf 0,1 γ genau auszuführen. Eine solche Waage hat zwar keine hohe Belastbarkeit, dies ist aber auch nicht nötig, da man die Einwaage fester Substanzen auf einem Stückchen Stanniol oder Aluminiumfolie vornimmt, das höchstens ein Gewicht von 0,2 mg hat. Flüssigkeiten werden in ein auf Zehntel Millimeter Lumen ausgezogenes Glasröhrchen eingewogen.

Der Aufschluß nach *Kjeldahl* erfolgt in den üblichen Mikro-*Kjeldahl*-Kolben unter Zusatz von 2 ccm H_2SO_4, die nötigenfalls destilliert werden muß, falls sie einen zu hohen N-Blindwert aufweist und einigen Milligrammen Selengemisch nach *Wieninger* oder dem üblichen Zusatz von K_2SO_4 und $CuSO_4$, die bei derart geringen Mengen organischer Substanz ebenfalls eine genügend rasche Mineralisierung des Stickstoffs gestatten. Bei Anwesenheit von Nitro- oder Nitrosostickstoff wird mit Titantrichlorid reduziert oder der Aufschluß unter Zusatz von Glukose vorgenommen.[3]

---

[2] *F. Ruttner*, Arch. Hydrobiologie, Suppl. VIII, Tropische Binnengewässer **205** (1931). — *H. Müller*, Int. Rev. Hydrobiol. Hydrogr. **36** (1938).

[3] *A. Elek* und *H. Sobotka*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 501 (1926).

Besser und allgemeiner verwendbar ist die Reduktion nach *Friedrich*[4] mit Jodwasserstoffsäure. Nach Beendigung des Aufschlusses wird im Destillationsapparat nach *Pregl* oder *Parnas-Wagner* destilliert, wozu durch Auskochen blindwertfrei gemachte Lauge verwendet wird. Die Schlauchverbindungen der Apparatur müssen auf das unumgängliche Mindestmaß gekürzt werden, denn sie geben dauernd geringe Mengen Ammoniak, bzw. mit *Nesslers* Reagens unter Gelbfärbung reagierende Stoffe ab. Durch Auskochen der Schläuche mit Lauge,[5] durch mehrstündiges Ausdämpfen der Apparatur, kann der Blindwert auf ein erträgliches Maß beschränkt werden. Gänzlich zum Verschwinden bringt man ihn fast nie. Deshalb wird auch von mehreren Seiten[6] vollständige Vermeidung von Gummistopfen und Schläuchen gefordert. Das Destillat wird ohne Vorlage von Säure aufgefangen, entweder in einem 50 ccm Maßkölbchen oder direkt im Kolorimeterrohr. Die geringen Mengen Ammoniak, um die es sich bei der Bestimmung handelt, sind quantitativ in dem Destillat enthalten. Verluste durch Entweichen gasförmigen Ammoniaks sind nicht zu befürchten.

Man versetzt das Destillat mit 0,5 ccm Seignettesalzlösung nach *Winkler*[7] und 1 ccm käuflichem Reagens nach *Nessler* oder 2,5 ccm des ohne Kaliumjodid bereiteten Reagens nach *Winkler*[7] und mischt jedesmal gut durch. Zur photometrischen Messung verwendet man z. B. das *Pulfrich*-Photometer von *Zeiß* mit der Einrichtung für 250 mm lange Mikroabsorptionsrohre auf der optischen Bank. Die Herstellung einer Eichkurve wird in der üblichen Weise[8] aufs sorgfältigste vorgenommen. In Ermangelung eines Photometers oder auch wenn keine große Genauigkeit erforderlich ist, nimmt man den kolorimetrischen Farbvergleich wie üblich vor, z. B. durch Vergleich mit einer Standardreihe aus Proben bekannten Gehaltes oder einer Dauervergleichsreihe aus farbigen Lösungen anorganischer Salze.[9] Zur Ausschaltung des Blindwertes wird das Destillat eines Leerversuches mit den Reagenzien versetzt und in den Vergleichsstrahlengang geschaltet, oder es werden die Eichlösungen mit dem Leerversuchsdestillat angesetzt.

Um mit der *Nessler*-Reaktion kleinere Ammoniakgehalte, als bisher besprochen, bestimmen zu können, sei kurz eine aus dem *Lambert-Beer*schen

---

[4] *A. Friedrich*, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Leipzig-Wien: Deuticke, 1933.

[5] *H. T. Brown*, Proc. Roy. Soc. (London) **18**, 286 (1870).

[6] *K. Buch*, Conseil Permanent int., Rapports et proc.-verb. **53**, 36 (1929). — *H. Chr. Geelmuyden*, Z. analyt. Chem. **42**, 276 (1903). — *G. Kemmerer* und *L. T. Hallett*, Ind. Enging. Chem. **19**, 1295 (1927). — *E. Raben*, Wissenschaft. Meeresuntersuchungen, Kiel **8**, 83 (1904).

[7] *L. W. Winkler*, Z. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **49**, 163 (1925).

[8] Vgl. *C. Urbach*, Mikrochem. **11**, 50 (1932).

[9] *D. D. Jackson*, Technology Quarterly **13**, 314 (1900).

Gesetz folgende Erwägung angestellt: Bei Vergrößerung der Schichtdicke, aber Beibehaltung des Rohrdurchmessers wird die erfaßbare Absolutmenge des Ammoniaks nicht geändert; da aber das angewandte Flüssigkeitsvolumen entsprechend der größeren Rohrlänge größer ist, wird die erfaßbare Konzentration und damit auch die Grenzkonzentration (im Sinne *Feigls*) herabgesetzt. Für unsere Zwecke bedeutet dieser Weg keinen Vorteil. Hält man aber die Schichthöhe konstant und verringert man den Rohrdurchmesser und damit das angewandte Flüssigkeitsvolumen, so erhält man zwar bei derselben Ammoniakkonzentration in Gefäßen verschiedenen Durchmessers stets dieselbe Farbtiefe (die Grenzkonzentration bleibt konstant), diese wird aber bei geringerem Volumen durch eine geringere absolute Ammoniakmenge hervorgerufen. Dies ist der Weg, den man einschlagen muß, wenn man kleinere Einwaagen mit geringeren Stickstoffmengen für die Bestimmung anwenden will.

Hundertstel-Milligramm-Verfahren; photometrische oder kolorimetrische Messung in 250 mm hoher Schicht bei 5 ccm Bestimmungsvolumen.

Eine für die Einwaage von hundertstel Milligrammen geeignete Waage gibt es zur Zeit noch nicht. Es sind zwar Waagen verschiedener Bauart beschrieben, mit denen Genauigkeiten von 0,01 γ erreicht werden können, doch sind diese Systeme im allgemeinen noch zu kompliziert, als daß Wägungen damit serienmäßig für chemische Bestimmungen ausgeführt werden können. Für unsere Zwecke benötigen wir auch kaum eine solche Waage. Man behilft sich, indem man auf der Torsionswaage eine Einwaage in der Größenordnung von $^1/_{10}$ mg macht, löst diese in einem geeigneten Lösungsmittel und entnimmt äquivalente Teile für die Stickstoffbestimmung und eventuelle andere Bestimmungsverfahren.

Man schließt die Substanz ebenfalls in dem normalen Mikro-*Kjeldahl*-Kolben auf, nur verringert man die Schwefelsäuremenge auf $^1/_2$ ccm, die anderen Zusätze entsprechend. Um sicher zu sein, daß kein Substanzverlust durch trockene Verkohlung eintritt, verwendet man für das Aufschlußgestell eine Platte mit nur 1 cm weiten Heizöffnungen. Es gelingt das Ammoniak im *Parnas-Wagner*-Apparat in 5 ccm Destillat quantitativ überzutreiben, wenn das Volumen der Flüssigkeit im Destillationskolben 7 ccm nicht überschreitet. Man muß daher beim Auswaschen des Zersetzungskölbchens sehr sparsam sein. Einfacher ist es, aus dem Aufschlußkolben abzudestillieren, wie es nach dem alten *Pregl*schen Verfahren geschieht. Wird die Bestimmung später durch kolorimetrischen Vergleich vorgenommen, so destilliert man, wie für das Zehntel-Milligramm-Verfahren angegeben, ohne Säure vorzulegen, direkt in das Kolorimeterrohr. Dieses hat nunmehr ein Volumen von 5 ccm.

Seine lichte Weite beträgt 5 mm. In diese engen Rohre lassen sich die Flüssigkeiten noch genügend leicht einfüllen, auch das Durchmischen mittels eines dünnen Stäbchens mit kugelig erweitertem Ende geht glatt vonstatten.

Gegenüber den 16 mm weiten Rohren macht sich bei den 5 mm-Rohren für kolorimetrischen Vergleich sehr störend bemerkbar, daß der Flüssigkeitsmeniskus viel stärker gekrümmt ist und daher die leuchtende Bodenfläche des Rohres nur als winziger Punkt, umgeben von dunklen konzentrischen Ringen erscheint. Dem kann auf verschiedene Art abgeholfen werden. Man füllt z. B. das Rohr nach Vornahme der Reaktion bis zum oberen Rand mit destilliertem Wasser auf und bedeckt mit einem Stückchen Mikroskopdeckglas, das eine vollkommen ebene Blickfläche erzeugt und den Boden des Kolorimeterrohres in wahrer Größe erscheinen läßt. Dadurch verschwinden die durch mehrfache Lichtbrechung entstehenden dunklen Ringe vollkommen und der Vergleich wird wesentlich erleichtert. Das Abdecken mit einem einfachen Glasplättchen hat den Nachteil, daß bei längerem Stehen der Proben, besonders in der warmen Jahreszeit, Flüssigkeit verdunstet und sich unter dem Glasplättchen eine Luftblase bildet. Dies vermeidet man, indem man statt des Plättchens ein zylindrisches, auf $^1/_2$ mm genau in das Lumen des Kolorimeterrohres passendes Stäbchen aus farblosem Glas einführt, das an den beiden Enden plan geschliffen ist und am oberen Ende einen Gummiring trägt, mit dem es auf dem Rande des Rohres aufruht (Abb. 1). Die Länge des Stäbchens wird so bemessen, daß es genau bis zu einer Flüssigkeitshöhe von 250 mm eintaucht. Mit diesem Kunstgriff läßt sich zugleich der Fehler ausschalten, der durch ungleichen Durchmesser der Rohre entsteht. Bei den 16 mm-Rohren und insbesondere bei den 5 mm weiten zeigt sich nämlich in höchst störender Weise, daß Röhren desselben Ursprunges, ja selbst aus der gleichen Röhre geschnittene Kolorimeterrohre erheblich im Durchmesser verschieden sind. Die Schichthöhen von 50 bzw. 5 ccm schwanken mitunter um mehr als 20 mm, was bedeutende Fehler verursachen würde, wenn es unberücksichtigt bliebe. Zur Ausschaltung des Fehlers verwendet man nur Rohre, bei denen die 50 bzw. 5 ccm Inhalt eine Schicht von 250 mm oder mehr, aber nicht weniger einnehmen. Man verdrängt die über 250 mm hoch stehende Flüssigkeit durch Einführen des Tauch-

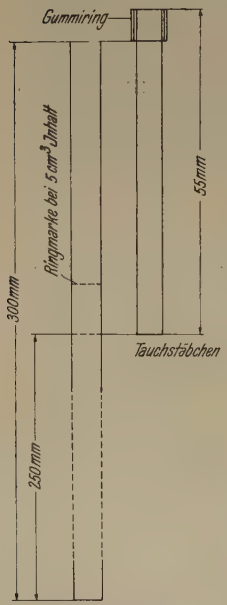


Abb. 1. Kolorimeterrohr für 5 ccm Bestimmungsvolumen.

stäbchens und erzielt so automatisch auch in Rohren verschiedensten Durchmessers eine konstante Schichthöhe bei gleichem angewandten Bestimmungsvolumen.[10]

Für die Bestimmung im Photometer verwendet man Rohre von etwa 4,5 bis 5,0 mm lichter Weite. Mit diesen lassen sich die Messungen noch ziemlich genau durchführen, nur ist die Justierung der Rohre etwas schwieriger.

Das 5 ccm-Destillat versetzt man mit einem Tropfen Seignettesalzlösung und dem zehnten Teil der für das 50 ccm-Rohr angegebenen Menge *Nessler*-Reagens. Die Erfassungsgrenze ist 0,05 γ N, um eine Zehnerpotenz niedriger als in den 50 ccm-Rohren. Die größte Genauigkeit erzielt man bei Gehalten zwischen 1 und 4 γ N.

Weitere Herabsetzung der Erfassungsgrenze. Kolorimetrische Messung in 250 mm hoher Schicht bei 0,5 ccm Volumen.

Nicht für die Elementaranalyse, aber für Arbeiten über verschiedene physiologisch-chemische Fragen ist es erwünscht, die Erfassungsgrenze noch weiter herabzudrücken. Verringert man das Volumen nochmals auf den zehnten Teil, auf 0,5 ccm, so muß der lichte Durchmesser der Rohre auf 1,6 mm herabgesetzt werden. Gegenüber den 50 ccm-Rohren ist die Erfassungsgrenze um zwei Zehnerpotenzen auf 0,005 γ N ($= 5 \cdot 10^{-9}$ g N) herabgedrückt und dementsprechend liegt der Bereich der genauesten Bestimmung zwischen 0,1 und 0,4 γ N. Das Mischen von Probelösung und Reagenzien kann man hier nicht mehr im Kolorimeterrohr vornehmen, sondern bringt gemessene Mengen der beiden auf einem kleinen Uhrglas zusammen, mischt und saugt die Lösung in das beiderseits offene Kolorimeterrohr von genau 250 mm Länge ein und verschließt durch Deckgläschen, die durch Gummiringe gehalten und abgedichtet werden. Bei einiger Übung sind auch diese nur 2 qmm großen Flächen mit halbwegs ausreichender Genauigkeit vergleichbar.

Eine Anwendung dieses Rohrdurchmessers stößt beim *Pulfrich*-Photometer bereits auf größere Schwierigkeiten, da die Gleichmäßigkeit des Lichtdurchganges infolge unserer improvisierten Auflage der Rohre auf die Justierschrauben der Reiterfüße nicht reproduzierbar gegeben war. Es wurde daher von einer photometrischen Auswertung abgesehen und nur visueller kolorimetrischer Vergleich vorgenommen.

Für die 0,5 ccm-Rohre kann man nicht mehr den Aufschluß im normalen Mikro-*Kjeldahl*-Kolben vornehmen. In kleineren Kölbchen kann man wegen Siedeverzugserscheinungen, die zu Substanzverlusten führen, nicht aufschließen. Besser eignen sich zur Zersetzung kleine Kristallisier-

[10] Vgl. *H. Müller*, Mikrochem. **12**, 307 (1933).

schälchen von etwa 1 cm Durchmesser mit ebengeschliffenem Rand, in denen die Substanz mit einem Tropfen Schwefelsäure (+ Zusätzen) auf einem mit Mikrobrenner geheizten Messingblech vorsichtig erwärmt wird. Nach beendigtem Aufschluß wird mit einigen Tropfen Wasser verdünnt, erkalten gelassen, ein Plätzchen Lauge zugefügt und das Schälchen sofort mit einem Mikroskopdeckglas bedeckt, an dessen Unterseite ein Wassertropfen hängt, in den man ein Kriställchen Borsäure gebracht hat. Man stellt das Schälchen mitsamt seiner Unterlage in einen leeren Vakuumexsikkator; nach 2 Stunden evakuiert man vorsichtig und läßt bis zum nächsten Tage stehen. Das Ammoniak befindet sich praktisch quantitativ in dem Borsäuretropfen, der eingetrocknet oder zumindest wesentlich kleiner geworden ist, in welchem Fall man ihn auf dem Wasserbad vollends eintrocknet, nachdem man vor dem Öffnen den Exsikkator mit ammoniakfreier (säuregewaschener) Luft gefüllt hat. Man reinigt sodann das Schälchen und trocknet es, hält das Deckglas so darüber, daß es auf einer Ecke steht und spült es mit genau 0,5 ccm Wasser ab, die man aus einer Mikrobürette tropfen läßt. Man versetzt mit einem Mikrotröpfchen Seignettesalzlösung und 0,025 ccm *Nessler*-Reagens, saugt in das Kolorimeterrohr ein und vergleicht mit gleichbehandelten Proben bekannten Gehaltes oder mit einer Dauervergleichsreihe aus anorganischen gefärbten Salzlösungen.[11]

Kolorimetrie in Rohren von 0,05 ccm Inhalt, das sind Kapillaren von 0,5 mm Weite, ist praktisch nicht mehr durchführbar. Für einen quali-

Volumen der Probelösung ccm	50	5	0,5	0,05
Schichthöhe ..... mm	250	250	250	250
Innendurchmesser ... mm	15,96	5,046	1,596	0,505
Einwaage ..... mg	0,2—0,3	0,02—0,03		
Schwefelsäure (+ Zusätze) ..... ccm	2	0,5	0,05	
Glukose ..... mg	3	0,3	0,03	
Seignettesalzlösung .. ccm	0,5	0,05	Mikro-tröpfchen	
Nesslers Reagens.... ccm	1,0	0,1	0,01	
Erfassungsgrenze N ....g	$5 \cdot 10^{-7}$ g (= 0,5 γ)	$5 \cdot 10^{-8}$ (= 0,05 γ)	$5 \cdot 10^{-9}$ (= 0,005 γ)	10^{-9} (= 0,001 γ)
Größte Genauigkeit im Bereich von	20 γ	2 γ	0,2 γ	
Grenzkonzentration	$1 : 10^8$	$1 : 10^8$	$1 : 10^8$	$2 : 10^8$

[11] Man kann auch die Austreibung des Ammoniaks in vielen Fällen ganz unterlassen und nach *Folin* und *Denis* [J. biol. Chemistry **26**, 473 (1916)] direkt nesslerisieren.

tativen Ammoniaknachweis sind solche Rohre aber noch brauchbar. Die Erfassungsgrenze ist etwa 10^{-9} g N. In der Tabelle (S. 382) sind die Daten der Bestimmungsformen zum Vergleich zusammengestellt.

Um zu zeigen, was die Methode in der Anwendung in der Elementaranalyse leistet, seien kurz einige Analysen als Beleg angeführt:

Substanz	% N berechnet	% N photometrisch gefunden bei 10 Bestimmungen im:	
		Zehntel-mg-Verfahren	Hundertstel-mg-Verfahren
Harnstoff	46,66	45,4 bis 46,9	45,1 bis 47,0
p-Toluidin	13,08	12,9 „ 13,2	12,6 „ 13,2
Theobromin	31,11	30,8 „ 31,3	30,3 „ 31,4
p-Bromnitrobenzol	6,94	6,84 „ 7,05	6,81 „ 7,00

Anwendung des Verfahrens auf die Untersuchung von Pflanzenmaterial.

Untersuchungen, welche Permeabilitätsänderungen von Pflanzenzellen unter dem Einfluß von Aminen zum Gegenstand hatten, wurden bereits eingangs erwähnt. Es sollte festgestellt werden, ob Änderungen der Permeabilität für Stickstoffverbindungen eintreten, wenn Amine oder deren Salze zugegen sind. Als Objekt wurden zwei Armleuchteralgen gewählt, Chara ceratophylla und noch eine andere Charaspezies.[12] Sprosse dieser Pflanzen wurden in 0,01 bis 0,1-molare Lösungen von Stickstoffverbindungen in Standortwasser eingelegt. Parallel wurden Pflanzen untersucht, die in unversetztem Wasser, in Wasser mit Zusatz von Amin und in Wasser mit Stickstoffverbindungen + Amin gleich lang eingelegt wurden. Nach gleichen Zeitabständen wurden aus allen Lösungen Sprosse entnommen, ganz kurz abgespült und je eine Riesenzelle aus dem Stengel an beiden Enden aufgeschnitten. Der röhrenförmige Zelleib wurde in

Abb. 2. Gekröpftes Röhrchen.

ein gekröpftes Röhrchen (Abb. 2) eingezwängt und durch einen ganz langsamen Wasserstrom, etwa 0,1 ccm pro Minute, der Zellsaft herausgespült, ohne den Plasmabelag der Zellwand mitzureißen. Geschah dies doch, was mitunter vorkam, so wurde die Probe verworfen. Der verdünnte Zellsaft wurde in kleinen Glastuben aufgefangen, mit der für den Aufschluß nötigen Menge Schwefelsäure versetzt und das Röhrchen zugeschmolzen. An der Riesenzelle wurde die Länge und mit dem Okular-

[12] Vgl. *R. Collander* und *H. Bärlund*, Acta botanica fennica (Helsingfors) 11 (1933).

mikrometer der Innendurchmesser gemessen und aus den beiden Werten das Volumen des Zellsaftes und die Oberfläche des Plasmaschlauches berechnet. Während die Untersuchung bis zu diesem Punkt am Standort der Algen vorgenommen wurden, wurden die verschlossenen Röhrchen ins Institut gebracht und ihr Inhalt nach dem oben geschilderten Verfahren für die 5 ccm-Kolorimeterröhren aufgearbeitet. Die erhaltenen Stickstoffwerte wurden nach den gleichzeitig angestellten Blindwerten (für zelleigenen Stickstoff und permeierten Aminstickstoff) reduziert und der Rest auf organische Substanz umgerechnet, die je Zeiteinheit und je Oberflächeneinheit permeiert ist.

Zusammenfassung.

Es werden Verfahren beschrieben, die gestatten, den Stickstoffgehalt organischer Körper in Mengen bis herab zu 0,01 mg der Substanz mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1 bis 2%, bei photometrischer bzw. 5% bei kolorimetrischer Arbeitsweise zu bestimmen. Die geringste nach dem geschilderten Verfahren noch erkennbare Menge Stickstoff in Form von Ammoniak ist etwa 10^{-9} g N. Die Substanzen werden nach dem *Kjeldahl*-Verfahren verascht, das Ammoniak überdestilliert und in besonderen Kolorimeterrohren die Bestimmung durch Vergleich oder photometrische Messung vorgenommen. Es werden die Ergebnisse einiger Testanalysen angeführt und das Verfahren für die Bestimmung des Stickstoffs im Zellsaft einer einzigen Pflanzenzelle geschildert.

Über die Reduktion O-acylierter Oxyphenyl-alkanonamin-Salze zu den entsprechenden Carbinolen und die weitere Acylierung derselben.

(3. Mitteilung über Studien auf dem Gebiete der Phenyl-alkanolamine)[1]

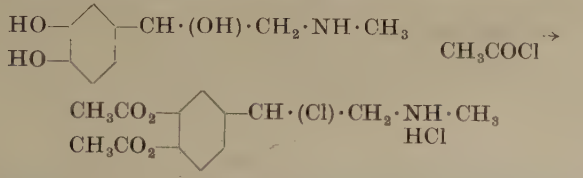
Von

H. Bretschneider.

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Innsbruck.*

(Eingelangt am 11. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Am Ende der vorigen Mitteilung dieser Arbeitsreihe wurde erwähnt, daß das neu aufgefundene Verfahren der partiellen Acylierung an den Hydroxylgruppen von *Oxyphenyl-alkanolamin*-Derivaten (*„Salzacylierung"*) bei solchen Verbindungen versagt, deren freie oder methylierte Phenolhydroxyle sich in 4- oder 3,4-Stellung zur Seitenkette befinden; es tritt dann nämlich ein Ersatz des Seitenkettenhydroxyls durch *Chlor* ein. Die Verhältnisse seien am typischen Beispiel des Adrenalins dargestellt:



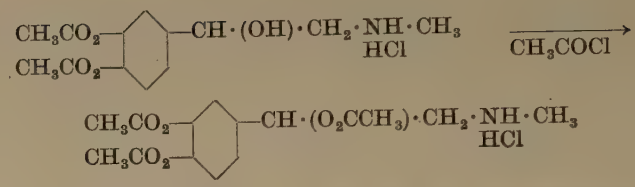
(1)

Die Gewinnung von auch am Seitenkettenhydroxyl *acylierten* Phenolacyl-Verbindungen ist aber über einen Ausweg möglich, weil, wie hier gezeigt werden soll, die Weiteracylierung von bereits am Phenolhydroxyl acylierten Oxyphenyl-alkanolaminen nach dem Verfahren der Salzacylierung überraschenderweise *normal* vor sich geht:

---

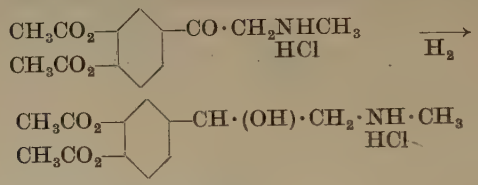
* Diese Arbeit wurde in einem Laboratorium der wissenschaftlichen Abteilung der Firma C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim a. Rh., in den Jahren 1941 bis 1944 ausgeführt. Es sei auch an dieser Stelle der Direktion der Firma für die Genehmigung zur Veröffentlichung gedankt.

[1] 1. Mitt. Mh. Chem. **76**, 355 (1947). — 2. Mitt. Mh. Chem. **76**, 368 (1947).



(2)

Der Ausweg besteht darin, daß man die am Phenolhydroxyl bereits acylierten Oxyphenyl-alkanonamin-Salze, deren Darstellung die zweite Mitteilung beschreibt, katalytisch zu den Carbinolen reduziert



(3)

und diese nach Gl. (2) weiter acyliert.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit der katalytischen Reduktion einiger nach der 2. Mitteilung dargestellter veresterter Oxyphenyl-alkanonamin-Salze zu den Phenolacylderivaten einiger bekannter therapeutisch wichtiger Oxyphenyl-alkanolamin-Derivate [wie Sympatol (Formel I), Adrenalin (Formel II) und Aludrin (Formel III)] und der weiteren Acylierung des Seitenkettenhydroxyls in diesen Verbindungen zu den Di- bzw. Tri-O-acylderivaten derselben.

Die katalytische Reduktion der veresterten Oxyphenyl-alkanonamin-Salze zu den entsprechenden Carbinolen brachte größere Schwierigkeiten, als erwartet wurde. Diese sind im folgenden begründet: Infolge der großen Unbeständigkeit der *Basen* der *veresterten* Aminoketone und Aminocarbinole können weder jene zur Reduktion gebracht, noch diese zur Isolierung und Reinigung benutzt werden. Alle Maßnahmen, wie Reinigung und Identifizierung müssen deshalb an den Hydrochloriden vorgenommen werden. Erfahrungsgemäß erfolgt ferner die Reduktion der Aminoketone durch Wasserstoff am Palladium-Kohle-Kontakt am besten in schwach mineralsaurer wäßriger Lösung in gelinder Wärme, sonst geht sie äußerst langsam vor sich. Gerade unter diesen Bedingungen ist aber schon eine Verseifung bzw. in Gegenwart von Alkohol eventuell Umesterung an den Phenolacylgruppen zu bemerken. In Eisessiglösung gelang es aber nicht, an den Esterhydrochloriden der Aminoketone eine Wasserstoffaufnahme zu erzielen. — Es ist daher begreiflich, daß trotz vielfacher Variation der Reduktionsbedingungen die Ausbeuten an den acylierten Oxyphenyl-alkanolamin-Salzen meist etwas zu wünschen übrig lassen.

Die allgemeinen Bedingungen, welche sich schließlich als die günstigsten erwiesen, sind folgende:

1. Verwendung einer relativ größeren Menge an Palladium-Kohle-Katalysator, der keine anorganischen Salze enthalten darf.

2. Ausführung der Hydrierung in Wasser oder wäßrigem Methanol, erst bei zu langsamem Gang Beschleunigung durch Zugabe von wenig Salzsäure oder Erhöhung der Reaktionstemperatur.

3. Möglichst schonendes Eindampfen der vom Katalysator befreiten Lösung des Hydroproduktes in irgendeinem Tieftemperaturverdampfer bis zur weitgehenden Entfernung von Wasser.

4. Isolierung der Carbinolhydrochloride durch Kristallisation des Eindampfrestes aus organischen Lösungsmitteln.

Die Konstitution der Hydrierungsprodukte, deren Schmelzpunkte infolge von Zersetzungserscheinungen nicht charakteristisch sind, ergibt sich aus der Wasserstoffaufnahme und dem Nachweis der gebildeten Carbinolgruppe durch Weiteracylierung zu den Di- bzw. Triacylhydrochloriden. Die Mischprobe der Amino-carbinol-hydrochloride mit ihrer Vorstufe, den Amino-keto-hydrochloriden zeigt aber meist überdies eine gewisse Erniedrigung an. (Im Falle des 3,4-Diacetyl-adrenalin-hydrochlorides wurde außerdem die Carbinolgruppe durch Überführung in das in der 1. Mitteilung beschriebene 3,4-N-Triacetoxy-phenyl-vinyl-methylamin bewiesen).

Als einzige in der Literatur beschriebene Verbindung, die auch von uns dargestellt wurde, fanden wir das 3,4-Diacetoxy-adrenalin-hydrochlorid (Formel IIa), welches von *Kanao*[2], ausgehend vom schwer zugänglichen Diacetoxy-protocatechu-aldehyd, nach der Methode von *Nagai* dargestellt wurde. Wir können die wenigen Angaben von *Kanao* bestätigen, möchten aber bezweifeln, daß die von ihm aus dem Chlorhydrat dargestellte und als Öl beschriebene Acetylbase als solche vorlag.

Die von uns dargestellten Esterhydrochloride sind in abs. trockener Atmosphäre gut haltbar. Sonst tritt allmählich Zersetzung ein, welche am Säuregeruch und der Eisenchloridreaktion leicht wahrzunehmen ist.

Wir stellten die folgenden an den Phenolhydroxylen acylierten *Oxyphenyl-alkanolamin-hydrochloride* aus den in der 2. Mitteilung beschriebenen entsprechenden acylierten Oxyphenyl-alkanonamin-hydrochloriden her, auf welche durch die beigefügte Formelzahl jener Mitteilung rückverwiesen sei:

(Ia) 4-Essigester des Methylamino-methyl-4-oxy-phenyl-carbinols (= I = „*Sympatol*“) aus VIII,

(IIa) 3,4-Diessigester des Methylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinols (= II = „*Adrenalin*“) aus IXa,

(IIb) 3,4-Dipropionsäureester des Methylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinols aus IXb,

[2] J. pharmac. Soc. Japan **49**, 36 (1929).

(IIIa) 3,4-Diessigester des Isopropylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinols (= III = „*Aludrin*") aus Xa,

(IIIb) 3,4-Dipropionsäureester des Isopropylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinols aus Xb,

(IVa) 3,4-Dipropionsäureester des Dimethylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinols (= IV = „*Metadren*") aus XI.

Die mit demselben Fettsäurerest vorgenommene Acylierung des Seitenkettenhydroxyls in den eben erwähnten Phenolesterhydrochloriden der Oxyphenyl-alkanolamin-hydrochloride erfolgte nach der in der 2. Mitteilung genannten Methode (B) und verlief meist mit sehr guten Ausbeuten. Durch Chloranalysen wurde in jedem einzelnen Fall nachgewiesen, daß tatsächlich nur eine *Acylierung* des Seitenkettenhydroxyls und nicht dessen Ersatz durch *Chlor* während der Acylierung eingetreten ist. Trotz oft ähnlichem Schmelzpunkt geben die an allen Oxygruppen acylierten Verbindungen im Gemisch mit ihrer Vorstufe meist deutliche Depression bei der Mischprobe.

Die dargestellten, an den Hydroxylgruppen völlig acylierten Esterhydrochloride der Oxyphenylalkanolamine sind:

(Ia/2) O-Diessigester des Methylamino-methyl-4-oxyphenyl-carbinols,

(IIa/2) O-Triessigester des Methylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinols,

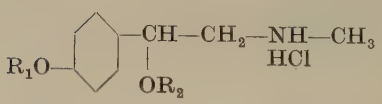
(IIb/2) O-Tripropionsäureester des Methylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinols,

(IIIa/2) O-Diessigester des Isopropylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinols,

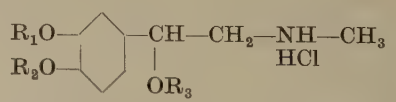
(IIIb/2) O-Tripropionsäureester des Isopropylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinols,

(IVa/2) O-Tripropionsäureester des Dimethylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinols.

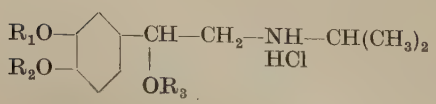
Formelübersicht.

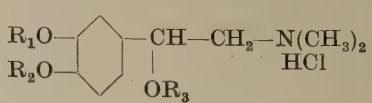


(I) $R_1=R_2=H$ „Sympatol"
(Ia) $R_1=CH_3CO-$, $R_2=H$
(Ia/2) $R_1=R_2=CH_3CO-$



(II) $R_1=R_2=R_3=H$ „Adrenalin"
(IIa) $R_1=R_2=CH_3CO-$, $R_3=H$
(IIa/2) $R_1=R_2=R_3=CH_3CO-$
(IIb) $R_1=R_2=CH_3CH_2CO-$, $R_3=H$
(IIb/2) $R_1=R_2=R_3=CH_3CH_2CO-$





(III) $R_2=R_2=R_3=H$ „Aludrin“ (IV) $R_1=R_2=R_3=H$ „Metadren“
(IIIa) $R_1=R_2=CH_3CO—$, $R_3=H$ (IVa) $R_1=R_2=CH_3CH_2CO—$, $R_3=H$
(IIIa/2) $R_1=R_2=R_3=CH_3CO$ (IVa/2) $R_1=R_2=R_3=CH_3CH_2CO—$
(IIIb) $R_1=R_2=CH_3CH_2CO—$, $R_3=H$
(IIIb/2) $R_1=R_2=R_3=CH_3CH_2CO$

Experimenteller Teil.

4-Essigester des Methylamino-methyl-4-oxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides (Ia).

Zu 12 g in 20 ccm Wasser vorhydriertem, von anorganischen Salzen freiem, zirka 20%igem Palladium-Kohle-Katalysator wurde die Lösung von 62 g Methylamino-4-acetoxy-acetophenon-hydrochlorid (s. 2. Mitteilung, Formel VIII), gelöst in 180 ccm Wasser, gegeben und die Hydrierung in der Weise beschleunigt, daß das Reaktionsgefäß 3mal auf eine Temperatur von etwa 80° erwärmt wurde. So wurde innerhalb von 6 Stunden die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, wonach eine deutliche Verminderung der Aufnahmegeschwindigkeit zu bemerken war.

Zur Aufarbeitung filtrierte man vom Katalysator und destillierte in einem Tieftemperaturverdampfer nach *Jantzen* und *Schmalfuß*[3] das Wasser bei einer Badtemperatur von 50° und 10 mm in zirka 45 Minuten ab. Der zurückbleibende Syrup wurde bei der gleichen Badtemperatur noch bei 1 mm gehalten, bis sein Gewicht 62,3 g betrug. Man gab 175 ccm Aceton zu und erhitzte unter Rückfluß, worauf Kristallisation erfolgte, die durch Abdampfen des Acetons bis zum dicken Kristallbrei vermehrt wurde. Nach Stehen über Nacht im Eis sog man ab und wusch mit 30 ccm eiskaltem Aceton und schließlich Äther trocken. 57,5 g Kristalle vom Schmp. 142° (Ausbeute zirka 90% d. Th.).

Zur Analyse wurde aus Methanol + Essigester und Methanol-Äther umgelöst, worauf die Kristalle einen Schmp. von 150° zeigten.

$C_{11}H_{16}O_3NCl$ Ber. N 5,70 Cl 14,43 Gef. N 5,60, Cl 14,21.

O-Diessigester des Methylamino-methyl-4-oxyphenyl-carbinol-hydrochlorides (Ia/2).

1,5 g 4-Essigester des Methylamino-methyl-4-oxyphenyl-carbinol-hydrochlorides (Ia) wurden in 4,5 ccm HCl-gasgesättigtem Eisessig unter Umschütteln gelöst und mit 4,5 ccm Acetylchlorid versetzt, über Nacht bei Zimmertemperatur belassen. Der bei 60° Badtemperatur und 18 mm Vakuum hergestellte Eindampfrest wurde aus wenig Aceton und viel

[3] Chem. Fabrik **2**, 387 (1929).

Äther kristallisiert erhalten. 1,7 g (97% d. Th.) Kristalle vom Schmp. 153 bis 155°.

Zur Analyse wurden 1,6 g aus Aceton allein umgelöst, wobei die 110 ccm betragende Lösung stark eingeengt werden mußte. Schmp. 157°. — Ebensogut kann die Verbindung aus der etwa 3fachen Menge Chloroform und reichlich Äther kristallisiert erhalten werden. — Die Mischprobe mit der Vorstufe (Ia) zeigte eine deutliche Depression auf 128 bis 134°.

$C_{13}H_{18}O_4NCl$ Ber. Cl 12,33 Gef. 12,95.

3,4-Diessigester des Methylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides (IIa).

Zu 2 g reinem, 20%igem Palladium-Kohle-Katalysator, welcher in 5 ccm Wasser aushydriert worden war, wurden 9 g Methylamino-3,4-diacetoxy-acetophenon-hydrochlorid (s. 2. Mitteilung, Formel IXa), gelöst in 30 ccm Wasser, zugegeben und die Wasserstoffaufnahme durch Erwärmen des Hydriergefäßes auf eine Badtemperatur von 50 bis 70° beschleunigt. Es wurden so in 4 Stunden 770 ccm Wasserstoff aufgenommen, während sich für das eingesetzte Material 730 ccm unter den Versuchsbedingungen berechneten. Die vom Katalysator filtrierte Lösung wurde zur Entfernung von durchgegangenem Palladiumkolloid mit Äther geschüttelt, wobei das Kolloid an der Grenzfläche flockte; die abgetrennte wäßrige Lösung wurde filtriert und, wie bei dem obigen Beispiel (Ia) angegeben, zum Sirup verdampft. Der erhaltene Eindampfrest wurde aus 15 ccm abs. Alkohol umgelöst. Es fielen 4,6 g Kristalle des Esterhydrochlorides in Form glasklarer Tafeln an, deren Menge durch Verarbeitung der Mutterlaugen sich noch um 0,5 g derselben Reinheit vermehren ließ. Gesamtausbeute zirka 56% d. Th., Schmp. 166°, der sich auch bei weiterem Umkristallisieren nicht änderte. *Kanao*[2] gibt für diese Verbindung einen Schmp. von 155° an. Die Mischprobe des Amino-keton-ester-hydrochlorides (s. 2. Mitteilung, Formel IXa) mit dem eben besprochenen Amino-carbinol-ester-hydrochlorid gab bei 136° eine trübe Schmelze, welche bei 146 bis 150° sich klärte.

$C_{15}H_{18}O_5NCl$ Ber. C 51,40, H 5,97, N 4,61, Cl 11,67,
Gef. C 51,91, H 6,11, N 4,58, Cl 11,88.

Zum Vergleich der Kristallformen des 3,4-Diacetoxy-adrenalin-hydrochlorides und des 3,4-Diacetoxy-adrenalon-hydrochlorides wählte man die Kristallisation beider Verbindungen aus abs. Alkohol. Während aus diesem Lösungsmittel das Adrenalinderivat in Form von Tafeln, deren Winkel nicht ganz 90° beträgt, erscheint, fällt das in Alkohol viel schwerer lösliche Adrenalonderivat in Form feiner verfilzter Nadeln an. Auch *Kanao* gibt für sein Diacetyl-adrenalin-hydrochlorid die Form quadratischer Tafeln an.

Versuche, 3,4-Diacetoxy-adrenalon-Salze in Eisessig zu hydrieren.

Diese Versuche wurden mit dem Ziel unternommen, die bei der Hydrierung in Wasser eintretende Verseifung der Acetylreste zu vermeiden, wobei aber kein voller Erfolg beschieden war. Bemerkenswerterweise ließ sich keine Wasserstoffaufnahme erzielen, als 600 mg 3,4-Diacetoxy-adrenalon-*hydrochlorid*, gelöst in 25 ccm reinstem Eisessig, an einem vorhydrierten, als aktiv erprobten Palladium-Kohle-Katalysator mit Wasserstoff geschüttelt wurden. Auch Erwärmen des Reaktionsgefäßes, später gefolgt von einer Zugabe von wenig wasserfreier HCl in Form einer Essigesterlösung, brachte keine Änderung.

Hingegen gelang die Hydrierung des in Eisessig gelösten 3,4-Diacetoxy-adrenalon-*acetates* auf folgende Weise: 605 mg Diacetoxy-adrenalon-hydrochlorid wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und die warme Auflösung mit einer ebenfalls warmen Lösung von 200 mg geschmolzenem Kaliumacetat (1 Mol) in 4 ccm Eisessig versetzt. Die beginnende Kaliumchloridausscheidung wurde durch Ätherzugabe bis auf 50 ccm und anschließende Kühlung vermehrt. Man sog ab, wusch mit Äther und erhielt 131 mg Kaliumsalz (ber. 150 mg HCl). Im Filtrat wurde der Äther ganz vertrieben, wobei eine deutliche Gelbfärbung eintrat. Zu der in Eisessig aushydrierten Palladium-Kohle-Suspension (bereitet aus 5 ccm 2%iger Palladium-Chlorür-Lösung, 0,4 g eisenfreier Kohle, Niederschlagen des Metalls durch Wasserstoff, Absaugen und Eisessigwaschen) wurde die Eisessiglösung des Acetates gegeben. Die Wasserstoffaufnahme wurde durch Erwärmen des Reaktionsgefäßes in Gang gebracht und 52,6 ccm in 3 Stunden, ohne daß weiter erwärmt werden mußte, aufgenommen. Für die Versuchsbedingungen waren 49,5 ccm berechnet. Das zur Trockne verdampfte Filtrat des Katalysators stellte ein durch kolloides Palladium etwas graues, ansonsten farbloses Harz vor. Man nahm mit Essigester auf und klärte mit etwas Kohle. Das nun blanke Filtrat wurde mit 1,2 ccm HCl-gasgesättigtem Essigester versetzt, wodurch das Hydrochlorid des 3,4-Diacetoxy-adrenalins zur Abscheidung gelangte, welche durch Äther vermehrt wurde. Das Rohkristallisat (525 mg) wurde aus Methanol-Essigester (Filtration unter Zugabe von etwas Kieselgur) und anschließend aus der etwa 10fachen Menge reinem Alkohol umkristallisiert. Man erhielt 131 mg analysenreines 3,4-Diacetoxy-adrenalin-hydrochlorid vom Schmp. 166° (43% d. Th.).

Konstitutionsbeweis des 3,4-Diacetoxy-adrenalin-hydrochlorides.

Um das Vorliegen der Carbinolgruppe in unserer Verbindung mit Sicherheit zu beweisen, schien uns die Überführung in ein ohne Zersetzung

schmelzendes Umwandlungsprodukt am besten geeignet; dazu ist aber leider die Stammverbindung, die Adrenalinbase oder ihr Hydrochlorid nicht zu zählen. Adrenalinbase besitzt nämlich einen sehr unscharfen Zersetzungspunkt und läßt zweitens in der Mischprobe mit der Adrenalonbase keine Erniedrigung des Schmelzpunktes erkennen. Adrenalinhydrochlorid hingegen ist nicht leicht in reiner Form darzustellen.[4] Wir beschlossen daher, das 3,4-Diacetoxy-adrenalin-hydrochlorid in das 3,4-N-Triacetyl-phenyl-methyl-vinylamin zu überführen, welches nach der 1. Mitteilung aus Adrenalin durch Vakuumdestillation von Tetraacetyladrenalin dargestellt worden war, allerdings nicht in sehr guter Ausbeute. Man verfuhr wie folgt:

162 mg 3,4-Diacetoxy-adrenalin-hydrochlorid wurden mit 80 mg geschmolzenem Kaliumacetat (1,5 Mol) und 1 ccm Essigsäureanhydrid 30 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt, wobei Salzausscheidung erfolgte. Man verdünnte mit Chloroform, trennte vom Salz, dampfte zur Trockne und nahm mit Chloroform wieder auf. Der Abdampfrückstand des Chloroforms wurde im Kugelrohr der Destillation im Hochvakuum unterworfen, wobei bei einer Luftbadtemperatur von 170 bis 200° 142 mg eines hellen Öles destillierten. Nach dem Umlösen aus Aceton-Äther und Animpfen erhielt man 97 mg Kristalle (62% d. Th.) vom Schmp. 106°. Die Mischprobe mit dem nach der 1. Mitteilung dargestellten 3,4,N-Triacetoxy-phenyl-methyl-vinylamin vom Schmp. 112° zeigte keine Depression (Schmp. 109°), wohl aber die Mischprobe mit dem recht ähnlich schmelzenden 3,4,N-Triacetoxy-adrenalon (Schmp. 114°), welche eine Erniedrigung auf 87 bis 94° ergab. — In Übereinstimmung mit diesen Befunden steht der stark ungesättigte Charakter der Kristalle, welcher sich durch die Braunfärbung mit Tetranitromethan in Chloroform offenbart.

O-Triessigester des Methylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides (IIa/2).

20 g 3,4-Diacetoxy-adrenalin-hydrochlorid (IIa) wurden in 40 ccm HCl-gasgesättigtem Eisessig eingetragen und die Lösung mit dem gleichen Vol. Acetylchlorid versetzt. Nach Stehen über Nacht entfernte man bei 50° Badtemperatur und 20 mm Vakuum die leicht flüchtigen Anteile, bis das Gewicht des Sirups zirka 35 g betrug. Zur Kristallisation nahm man in 10 ccm Aceton auf und fällte mit 50 ccm Äther. Das Rohprodukt (22,5 g) wurde aus 125 ccm Chloroform umgelöst. Man erhielt 21,7 g vom Schmp. 174°, der sich durch Umlösen aus der 30fachen Menge Aceton nicht mehr erhöhte (Ausbeute zirka 95% d. Th.).

---

[4] *Houben*, Fortschr. Heilstoffchem. V, 735; Chem. Zbl. **1908 II**, 1221; DRP. 202169, 388534.

$C_{15}H_{20}O_6NCl$ Ber. C 52,11, H 5,83, N 4,05, Cl 10,25,
Gef. C 52,03, H 5,74, N 3,86, Cl 10,92.

Die Mischprobe mit dem 3,4-Diacetoxy-adrenalin-hydrochlorid vom Schmp. 166° gab eine starke Depression von zirka 20° bei länger vorausgehendem Sintern.

3,4-Dipropionsäureester des Methylamino-methyl-3,4-dioxyphenyl-carbinol-hydrochlorides (IIb).

Zu der in 10 ccm Wasser vorhydrierten Palladium-Kohle-Suspension (2 g mit 0,2 g Metallgehalt) gab man die Lösung von 8,10 g 3,4-Dipropionsäureester des Methylamino-3,4-dioxy-acetophenon-hydrochlorides (s. 2. Mitteilung, Formel IXb) in 35 ccm Wasser. Ohne Anwärmen des Reaktionsgefäßes wurden bei vierstündigem Schütteln 638 ccm Wasserstoff aufgenommen, davon 612 ccm rasch. Für die Versuchsbedingungen berechnet war eine Aufnahme von 606 ccm. Das Filtrat vom Katalysator wurde durch Schütteln mit Äther vom Palladiumkolloid befreit und die wäßrige Schicht bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne verdampft. Der Eindampfrest (8,15 g) wurde aus Aceton-Äther zweimal umkristallisiert und so 5,35 g vom Schmp. 146° erhalten (67% d. Th.). Zur Analyse löste man aus Aceton um, wobei ein Schmp. von 147° erreicht wurde.

$C_{15}H_{22}O_5NCl$ Ber. C 54,29, H 6,68, N 4,22, Cl 10,69,
Gef. C 53,80, H 6,72, N 4,27.

Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial zeigte eine geringe Depression: Schmp. 142°.

O-Tripropionsäureester des Methylamino-methyl-3,4-dioxyphenyl-carbinol-hydrochlorides (IIb/2).

3,5 g O-Dipropionsäureester des Methylamino-methyl-3,4-dioxyphenyl-carbinol-hydrochlorides wurden in 9 ccm HCl-gasgesättigter Propionsäure gelöst und mit 9 ccm Propionylchlorid versetzt. Nach 12stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde der Eindampfrest hergestellt, schließlich im Vakuum von 1 mm. Man kochte mit Äther auf und konnte darauf 3,71 g Kristalle isolieren. Zur Analyse wurde aus sehr wenig Aceton (Filtration) und Äther umgelöst. Man erhielt 3,16 g vom Schmp. 128° (77% d. Th.).

$C_{18}H_{26}O_6NCl$ Ber. C 55,74, H 6,76, N 3,61, Cl 9,14,
Gef. C 55,48, H 6,94, N 4,00.

Die Mischprobe mit der Vorstufe (Dipropionsäureester) zeigt eine Depression: Schmp. 114 bis 123°.

3,4-Diessigester des Isopropylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides (IIIa).

6 g 10%iger Palladium-Kohle-Katalysator wurden in 10 ccm Wasser aushydriert. Um als Katalysatorgifte eventuell wirksame Verunreinigungen zu entfernen (vgl. die nachstehend beschriebene Hydrierung des entsprechenden Dipropionsäureesters), wurde die Lösung des zur Hydrierung gelangenden Ester-keto-hydrochlorides bei diesem Versuch einer Vorreinigung unterworfen: Man löste 52,11 g 3,4-Diessigester des Isopropylamino-3,4-dioxy-acetophenon-hydrochlorides (vgl. 2. Mitteilung, Formel Xa) in einem Gemisch von 200 ccm Wasser und 100 ccm Methanol lauwarm auf, schüttelte mit 5,2 g eisenfreier Kohle, filtrierte und wusch mit 20 ccm 50%igem Methanol nach in das Hydriergefäß. Nach Anwärmen des Gefäßes setzte die Wasserstoffaufnahme sogleich ein und war nach etwa 11stündigem Gange beendet, wobei die der Berechnung entsprechende Menge Wasserstoff verbraucht wurde. Zur Aufarbeitung wurde das katalysatorfreie Filtrat in einem Apparat für Tieftemperaturverdampfung zum Sirup gebracht (Badtemperatur 50°), welcher schließlich bei 1 mm und derselben Temperatur zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Der kristalline Eindampfrest wurde aus der etwa 10fachen Menge heißem Alkohol umgelöst und die einsetzende Kristallisation durch weitgehendes Verdampfen des Alkohols vermehrt. Man sog ab, wusch mit sehr wenig eiskaltem Alkohol und Aceton und schließlich Äther. Man erhält 39,0 g vom Schmp. 196° (75% d. Th.). Zur Analyse wurde eine Probe aus einem Gemisch von Methanol-Alkohol unter weitgehendem Verdampfen des ersteren umgelöst. Schmp. 198°.

$C_{15}H_{22}O_5NCl$ Ber. C 54,29, H 6,68, N 4,22, Cl 10,69,
Gef. C 54,39, H 6,79, N 3,96, Cl 11,40.

Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial (Schmp. 208°) zeigte eine Depression auf 185 bis 190°.

O-Triessigester des Isopropylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides (IIIa/2).

Die Veresterung des Carbinolhydroxyls im 3,4-Diessigester des Isopropylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides mit Essigsäure sowie die mit Propionsäure durchgeführte gleiche Operation am 3,4-Dipropionsäureester des Isopropylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides führte in beiden Fällen zu je einem Paar verschieden hoch schmelzender Esterhydrochloride. Aus äußeren Gründen konnten nur die Verhältnisse im Falle des Triesters mit Propionsäure genauer untersucht werden (s. unten), die zu dem Schluß führten, daß ein Fall von Dimorphie vorliege, was wir auch im Falle der Diessigesterhydrochloride, die zunächst beschrieben seien, annehmen wollen.

4,0 g 3,4-Diessigester des Isopropylamino-methyl-3,4-Dioxy-phenyl-

carbinol-hydrochlorides wurden mit 10 ccm HCl-gasgesättigtem Eisessig und 10 ccm Acetylchlorid übergossen, durch gelindes Erwärmen auf 60° in Lösung gebracht und bei Zimmertemperatur über Nacht belassen.

Der wie üblich hergestellte Trockenrest wurde in 10 ccm heißem Aceton gelöst, die filtrierte Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und diese durch Ätherzusatz vermehrt. Das abgesogene Kristallisat wurde mit einem Gemisch von Aceton-Äther 1 : 3 und schließlich Äther gewaschen. 3,77 g vom Schmp. 147 bis 150°, der sich beim weiteren Umkristallisieren nicht mehr änderte.

$C_{17}H_{24}O_6NCl$ Ber. C 54,62, H 6,47, N 3,75, Cl 9,49,
Gef. C 54,60, H 6,55, N 3,71, Cl 10,06.

Die Mischprobe mit dem Diesterhydrochlorid zeigte in diesem Falle keine deutliche Depression.

Bei einem ganz gleich angesetzten und aufgearbeiteten Versuch erhielten wir ein bei 140 bis 170° unscharf schmelzendes, vermutlich Kristallösungsmittel enthaltenes Rohprodukt, das aus Methanol-Aceton unter Zugabe von Äther umgelöst in guter Ausbeute ein bei 183° konstant schmelzendes Kristallisat gab. Dieses zeigte weder bei der Mischprobe mit dem Diesterhydrochlorid vom Schmp. 198° noch mit dem obenbeschriebenen tiefschmelzenden Triesterchlorhydrat vom Schmp. 147° eine Depression. Leider langte die Elementaranalyse der hochschmelzenden Verbindung nicht ein, wohl aber die des nächsten Versuches.

3,4-Dipropionsäureester des Isopropylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides (IIIb).

Zu 3 g in 25 ccm Wasser vorhydrierter Palladium-Kohle mit einem Metallgehalt von 0,25 g gab man die Auflösung von 25 g 3,4-Dipropionsäureester des Isopropylamino-3,4-dioxy-acetophenon-hydrochlorides (vgl. 2. Mitteilung, Formel Xa) in einem Gemisch von 100 ccm lauwarmem Wasser und 10 ccm Methanol und spülte mit 15 ccm 50%igem Methanol nach. Trotz Erwärmen des Reaktionsgefäßes setzte hier aus unbekannten Gründen keine Wasserstoffaufnahme ein. Man filtrierte daher vom Katalysator und gab das blanke Filtrat zu 2 g neuem Katalysator, worauf nach Erwärmen des Reaktionsgefäßes die Aufnahme einsetzte. Innerhalb von 4 Stunden wurde nach zweimaligem Anheizen auf 80° die für Versuchsbedingungen berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Das Filtrat des Katalysators wurde wie üblich schonend verdampft und der sirupöse Rückstand noch bei 1 mm Vakuum nachgetrocknet, bis sein Gewicht 25,5 g betrug. Man löste den Rückstand in 25 ccm Aceton und fällte mit 150 ccm Äther. Das Rohprodukt wurde in der gleichen Weise nochmals umkristallisiert und so 20 g Kristalle vom Schmp. 112° erhalten (80% d. Th.). Während es aus diesem Lösungsmittelgemisch nicht gelang, den Schmelzpunkt zu erhöhen, wurde durch

Kristallisation aus der etwa 15fachen Menge heißen Essigesters ein Schmp. von 117° erzielt. Dieses Produkt erwies sich als analysenrein. (Ausbeute zirka 60% d. Th.)

$C_{17}H_{26}O_5NCl$ Ber. N 3,89, Cl 9,85 Gef. N 3,89, Cl 9,96.

O-Tripropionsäureester des Isopropylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides (IIIb/2).

Bei dem ersten Versuch zur Darstellung dieser Verbindung erhielten wir die tiefschmelzende Form derselben: 1,0 g des oben beschriebenen Dipropionsäure-ester-hydrochlorides wurden mit 2 ccm HCl-gasgesättigter Propionsäure und 2 ccm Propionsäurechlorid bei Zimmertemperatur 12 Stunden reagieren gelassen. Der Eindampfrückstand des Ansatzes wurde mit sehr wenig Aceton und Äther zur Kristallisation gebracht. Aus demselben Lösungsmittelgemisch löste man nochmals zur Analyse um und erhielt 0,88 g Kristalle vom Schmp. 119°.

$C_{20}H_{30}O_6NCl$ Ber. N 3,37, Cl 8,52 Gef. N 3,25, Cl 8,47.

Bei der Beobachtung im Mikroschmelzpunktapparat nach *Kofler* zeigte sich, daß die bei 121° erhaltene, nicht restlos klare Schmelze wieder erstarrte, bei etwa 130° und dann bei 148° schmolz.

Bei einem zweiten Versuch der Darstellung dieses Tripropionsäure-ester-hydrochlorides wurde sofort die hochschmelzende Verbindung erhalten. Der im übrigen ganz gleiche Ansatz, der die obige tiefschmelzende Verbindung geliefert hatte, wurde nur mit dem Unterschied aufgearbeitet, daß das Rohprodukt nur aus Aceton kristallisiert wurde.

Es zeigte im Block einen Schmp. von 146°, im Mikroschmelzpunktapparat von 152°, ohne daß vorher eine Veränderung an den Kristallen zu bemerken war. Zur Analyse wurde das hochschmelzende Produkt aus Aceton umkristallisiert, wobei mit den hochschmelzenden Kristallen angeimpft wurde. Der Schmelzpunkt hatte sich nicht verändert (*Kofler*-Apparat, Schmp. 152°).

$C_{20}H_{30}O_6NCl$ Ber. Cl 8,52 Gef. Cl 8,78.

Die Mischprobe der beiden verschieden hoch schmelzenden Esterhydrochloride, beobachtet im Metallblock, ließ keine Depression erkennen, sondern lag auf der Höhe des hochschmelzenden Produktes. — Es gelang uns nicht, durch Umlösen der tiefschmelzenden Form aus Aceton und Animpfen der höher schmelzenden Form diese zu erhalten, wohl aber glückte der umgekehrte Versuch: Durch Umlösen der höher schmelzenden Form aus Aceton und Impfen mit der tiefer schmelzenden konnte diese erhalten werden und zeigte im Mikroschmelzpunktapparat den obengenannten doppelten Schmelzpunkt. Daß tatsächlich in der höher schmelzenden Verbindung auch ein Esterhydrochlorid vorliegt, erscheint außer durch die Chloranalyse durch die große Wasserlöslichkeit des Produktes erwiesen.

3,4-Dipropionsäureester des Dimethylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides (IVa).

Wie bei dem obenbeschriebenen Versuch (IIIb), wollte auch hier die Hydrierung des Ketonderivates zunächst nicht einsetzen; die Wasserstoffaufnahme konnte aber in ähnlicher Weise wie bei jenem Versuch erzielt werden, indem man die Hydrierlösung von dem zuerst verwendeten Kohlekatalysator abfiltrierte und zum Filtrat neuen Katalysator derselben Herstellungsart hinzugab. Es hat also den Anschein, als ob der erste Katalysator das vermutlich vorhandene Katalysatorgift abgebunden hätte: 46,8 g 3,4-Dipropionsäureester des Dimethylamino-3,4-dioxy-acetophenon-hydrochlorides (vgl. 2. Mitteilung, Formel XI) wurden in 125 ccm Wasser zu 6 g 10%iger, vorhydrierter Palladium-Kohle-Suspension gebracht. Als die Hydrierung trotz Anwärmens nicht einsetzte, wurde vom Katalysator abgetrennt und zum Filtrat 6 g frischer Katalysator gegeben. Nun begann die Wasserstoffaufnahme bereits ohne Anheizen, wurde aber später durch gelindes Erwärmen beschleunigt. Im Laufe von 10 Stunden wurde die der Berechnung entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen. Die vom Katalysator befreite Lösung wurde darauf im Tieftemperaturverdampfer bei 50° Badtemperatur und 6 mm Vakuum bis zum Sirup gebracht (47 g), welcher in 80 ccm Aceton aufgenommen kristallisierte. Man erhielt 35 g Rohprodukt, welches sofort aus etwa 800 ccm Aceton umkristallisiert eine reichliche Abscheidung ergab, nachdem ein großer Teil des Acetons vertrieben worden war. 31,8 g (67% d. Th.) vom Schmp. 132°. Dieses Produkt erwies sich bereits als analysenrein.

$C_{16}H_{24}O_5NCl$ Ber. N 4,05, Cl 10,25 Gef. N 3,71, Cl 10,40.

O-Tripropionsäureester des Dimethylamino-methyl-3,4-dioxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides (IVa/2).

25,0 g des obigen Dipropionsäureesters wurden in 37,5 ccm Propionsäure (ohne HCl) gelinde erwärmt und mit 12,5 ccm Propionylchlorid versetzt. Die binnen kurzem erzielte Lösung blieb einen Tag bei Zimmertemperatur stehen. Man entfernte die leicht flüchtigen Anteile im Vakuum der Ölpumpe und erhielt aus dem zurückbleibenden Sirup (36 g) durch Verreiben mit Äther ein Rohprodukt von 29 g Kristallen, welche aus zirka 100 ccm Aceton unter Kohlezusatz und Filtration umgelöst wurden. 27,4 g (94% Ausbeute). Dieses Produkt vom Schmp. 134° erwies sich als analysenrein.

$C_{19}H_{28}O_6NCl$ Ber. N 3,49, Cl 8,82 Gef. N 3,34, Cl 8,80.

Die Mischprobe des Triesterhydrochlorides mit dem fast gleich hoch schmelzenden Diesterhydrochlorid ergab eine deutliche Depression auf 116 bis 119°.

Zur Theorie des Schmelzpunktes. I.

Von

L. Ebert, w. M. d. österr. Akad. d. Wiss.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 12. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Der Schmelzpunkt ist für die Kennzeichnung der chemischen Stoffe, besonders in der organischen Chemie, von größter praktischer Bedeutung und seine Bestimmung gehört zu den alltäglichen Operationen im Laboratorium. Trotzdem wurde bisher der Zusammenhang zwischen seiner Lage und dem chemischen Aufbau des betreffenden Stoffes — d. h. also der Struktur des Gitters und der Schmelze bzw. ihrer Bausteine — nur selten in allgemeiner Form, sondern meist nur für kleinere Stoffgruppen, diskutiert, und es besteht demgemäß in weiten Kreisen nicht viel Klarheit über die Voraussetzungen, die für eine besonders hohe oder besonders tiefe Lage dieser wichtigen Gleichgewichtstemperatur maßgebend sind.

A. Tatsächlich liegen auch für den Schmelzpunkt die Verhältnisse erheblich komplizierter als für die *Siedetemperatur*, für deren Lage der bekannte große Komplex aller Tatsachen, die zu dem Problemkreis des „Theorems der übereinstimmenden Zustände" gehören, maßgebend ist. Die dadurch bewirkte allgemeine Vereinfachung bzw. Schematisierung verkörpert sich besonders deutlich in zwei Siedepunktsregelmäßigkeiten, die schon seit längerer Zeit in der physikalischen Chemie eine Rolle spielen und deren gegenseitiger Zusammenhang nicht schwierig zu erkennen ist:[1]

a) die *Trouton*sche Regel;[2]
b) die *Guldberg*sche Regel.

---

[1] Vgl. z. B. *A. Eucken*, Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., Bd. III, 1. Hälfte, S. 515, Anm. 2. Braunschweig. 1926.

[2] Zuerst von *R. Pictet* 1876 ausgesprochen; dann von *F. Trouton* 1884 neu entdeckt und meist nur nach ihm benannt.

Die Abweichungen von beiden Regeln sind, wenn man die Gesamtheit aller bekannten Stoffe betrachtet, keineswegs geringfügig und haben besonders für die *Troutons*che Regel auch ausgedehnte theoretische Diskussionen hervorgerufen. Beschränkt man sich aber auf die — praktisch besonders wichtige und zahlenmäßig weitaus überwiegende — Gruppe solcher Flüssigkeiten, die etwa zwischen dem Eispunkt und 300° C sieden und aus nicht zu kleinen Neutralmolekülen bestehen, dann kann man von einer recht weitgehenden Brauchbarkeit der Regeln reden, zumal für die Mehrzahl der dann noch verbleibenden wenigen Ausnahmen durchaus plausible Erklärungen gegeben werden können. In diesem Sinne bedeutet die Gültigkeit von a):

$$L_s/T_s = S_s \simeq 21{,}5 \quad [\text{cal/Grad}], \tag{1}$$

daß in dieser Stoffgruppe die Verdampfungsentropie S_s in 1. Annäherung vom Bau des Moleküls und von der Struktur der Flüssigkeit beim Siedepunkt nicht abhängt. Umgekehrt besagt aber die Regel für den Siedepunkt:

$$T_s = L_s/S_s \simeq L_s/21{,}5 \quad [^\circ K] \tag{2}$$

daß die Siedetemperatur (in absoluter Zählung) in 1. Näherung der totalen Verdampfungswärme L_s proportional ist.

L_s kann weiter zerlegt werden in die innere Verdampfungswärme ΔU_s und die Verdampfungsarbeit $p \cdot (V_{\text{Dampf}} - V_{\text{Fl.}})$, die beim Siedepunkt gleich RT_s gesetzt werden kann. Hiermit wird aus (2):

$$T_s = (\Delta U_s + R\,T_s)\,/\,S_s, \text{ oder: } T_s = \Delta U_s\,/\,(S_s - R) \simeq \frac{\Delta U_s}{19{,}5}\,(^\circ K). \tag{3}$$

Das heißt: T_s ist in 1. Näherung bestimmt durch — oder ein Maß für — die Kräfte, die den Zusammenhalt der Flüssigkeit bestimmen. Darüber, wie diese Kräfte im einzelnen von der chemischen Konstitution abhängen, über die Additivität der Kohäsionswirkung einzelner Gruppen bzw. Substituenten usw., geben Arbeiten, wie etwa die über Molkohäsion von *Dunkel*[3] oder kritische Zusammenfassungen, wie die von *W. Hückel*[4], einen Überblick. Die Korrespondenz der Zustände der verschiedenen Flüssigkeiten offenbart sich also beim Sieden in dem wesentlich strukturunabhängigen Wert der Verdampfungsentropie, während in der individuellen Größe T_s sich im wesentlichen nur die individuellen Verschiedenheiten der *energetischen* Wechselwirkungen widerspiegeln, welche die Bausteine einer Flüssigkeit zusammenhalten.

Mit der bekannten Reserve, die bei jeder Anwendung der *van der Waals*schen Zustandsgleichung geboten ist, kann, über diese Aussage der

[3] *M. Dunkel*, Z. physik. Chem., Abt. A **138**, 42 (1928).

[4] *W. Hückel*, Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 2, Kap. 14, S. 166—249. Leipzig. 1943.

*Troutons*chen Regel hinaus, aus der *Guldberg*schen Regel ein Zusammenhang der Lage von T_s mit den Molekularkonstanten a und b gefolgert werden. Bekanntlich folgt aus der *van der Waals*chen Gleichung für T_{kr} die Beziehung:

$$T_{kr} = \frac{8}{27\,R} \cdot \frac{a}{b}. \qquad (4)$$

Beträgt nun T_s nach *Guldberg* einen nahezu konstanten Bruchteil von T_{kr}, wobei für die oben schon abgegrenzte Stoffgruppe der Quotient T_s/T_{kr} nur zwischen 0,6 und 0,7 schwankt, so bedeutet dies, daß T_s (und L_s) parallel gehen mit dem Quotienten a/b. Der Siedepunkt (und damit die Verdampfungswärme) steigt also mit der Attraktionskonstante a, und mit dem Kehrwert der Volumkorrektion b. In Analogie zu der für geladene Bausteine charakteristischen „Feldstärke" $z\,e/r^2$, in der $z\,e$ die Ionenladung, r den Ionenradius bedeutet, kann man in dem Quotienten a/b ein Maß für die „Feldwirkung" der Anziehungskräfte erblicken und kann damit verstehen, daß der Siedepunkt bei kleinen Molekülen und hoher Anziehungskonstante relativ besonders hoch liegt u. u., was mit den Tatsachen gut stimmt.

B. Beim Schmelzen liegen die Verhältnisse in doppelter Hinsicht anders. Erstens lehren die Messungen der Schmelzwärmen, daß von einer auch nur angenäherten Konstanz der Schmelzentropie S_F bestimmt nicht die Rede sein kann. Zweitens ist die Aufstellung einer Zustandsgleichung für kondensierte Zustände heute erst für die allereinfachsten Bausteine (Edelgasatome) gelungen, so daß viele Züge des Schmelzvorganges größerer Moleküle theoretisch überhaupt noch nicht erfaßt werden können. Die Theorie der Schmelzpunktslage insbesondere größerer organischer Moleküle, kann sich also einstweilen nur auf die Gleichung:

$$T_F = L_F/S_F \qquad (5)$$

stützen, wobei bei $p = 1$ at in L_F (im Gegensatz zu L_S) die Schmelzarbeit $p\,(V_{Fl} - V_{\text{krist}})$ quantitativ vollständig zurücktritt.

Immerhin läßt (5) schon klar erkennen, daß eine extreme, z. B. sehr hohe, Schmelzpunktslage zwei voneinander unabhängige[5] Ursachen haben kann; nämlich:

> entweder eine besonders *hohe* Schmelz*wärme* (bei etwa durchschnittlicher Schmelzentropie) oder eine besonders *niedrige* Schmelz*entropie* (bei etwa durchschnittlicher Schmelzwärme).

Über Schmelzwärmen als solche ist bisher noch wenig systematisch oder theoretisch gearbeitet worden. Über die wichtigsten Züge der

[5] Die Frage, ob und inwieweit die Größen L und S bei Phasenumwandlungen miteinander verknüpft sind, ist von hohem grundsätzlichem Interesse, soll aber an dieser Stelle nicht besprochen werden.

Schmelzentropien dagegen hat sich *Eucken*[6] mehrfach zusammenfassend geäußert und hat dabei zeigen können, daß S_F gewisse gut verständliche und zum Teil auch begründbare Zusammenhänge mit der Natur der beteiligten Gitter und Gitterbausteine zeigt, die für eine Anwendung der Gl. (5) auf die Theorie von T_F von großer Wichtigkeit sind.

Eine besondere Schwierigkeit liegt bei der ganzen Frage in dem Umstand, daß die Kristallumwandlungen, welche bei sehr zahlreichen Stoffen unterhalb des Schmelzpunkts vorkommen, von außerordentlich verschiedener Natur sind und deswegen auch den Zustand des Gitters in ganz verschiedener Weise beeinflussen; das mit einer Schmelze im Gleichgewicht befindliche Gitter kann daher bei verschiedenen Stoffen in höchst verschiedenem Maße gegenüber der Schmelze energetische und entropische Unterschiede aufweisen. Für die Lage des Schmelzpunktes sind offenbar aber letzten Endes stets nur die Enthalpie- bzw. Entropieunterschiede L_F und S_F der *letzten* Modifikation maßgebend und es bleibt die Frage offen, welche Rolle die für den gesamten Umordnungsvorgang von tiefsten Temperaturen bis zum Schmelzpunkt wesentlich charakteristische Summe aus allen Beiträgen $S_U + S_F$ spielt.

Zur Erläuterung dieser Probleme sei zunächst eine Gruppe nicht ganz einfacher, aber doch auch nicht besonders komplizierter organischer Moleküle näher betrachtet, nämlich eine Anzahl von Sechser- und Fünferringen. Die nötigen Zahlen wurden aus der wertvollen Zusammenstellung: „Kalorische Daten organischer Verbindungen" des Taschenbuches für Chemiker und Physiker, Berlin 1943, S. 710ff. entnommen und sind in folgender Tabelle 1 vereinigt, in der alle Temperaturen in °K, alle Enthalpien in cal/Mol wiedergegeben sind und ΣS die Summe aller Phasenumwandlungsentropien bis einschließlich S_F bedeutet.

Tabelle 1. Schmelzpunkte und zugehörige Größen von einfachen Fünfer- und Sechserringen.

Stoff	T_U	T_F	L_U	L_F	S_U	S_F	ΣS
Benzol	—	278,7	—	2350	—	8,4	8,4
Toluol	—	178,2	—	1584	—	8,9	8,9
Cyclo-Hexen	138,8	169,5	980	790	7,0	4,7	11,7
Cyclo-Hexan	186,0	279,6	1610	620	8,7	2,2	10,9
Cyclo-Pentan	121,7	—	1166	—	9,6	1,1	11,3
	137,2	179,9	88	190	0,6		
Methyl-cyclopentan	—	130,2	—	1640	—	12,6	12,6
Dioxan	273,0	284,5	562	3010	2,1	10,6	12,7
Pyridin	—	231,2	—	1975	—	8,5	8,5

[6] *A. Eucken*, a) Chemie 55, 163—172 (1942); b) Lehrbuch der chemischen Physik, 2. Aufl., Bd. II, 2. Teilband, S. 865ff. Leipzig. 1944.

Bei der Diskussion muß von vornherein beachtet werden, daß möglicherweise einzelne Umwandlungen noch nicht aufgefunden wurden, so daß die Summe aller Entropieeffekte in manchen Fällen zu klein sein könnte; doch sind alle Stoffe sorgfältig untersucht.

Schon eine summarische Betrachtung zeigt, daß — trotz größter Unterschiede im einzelnen, insbesondere was die Lage der Umwandlungspunkte und die relativen Größen von S_U bzw. S_F angeht — der Wert von ΣS in dieser Stoffgruppe nicht stark schwankt, daß also zweifellos dieser *Summenwert* für den gesamten Vorgang der Umordnung von $T = 0$ bis T_F maßgebend ist.

Im einzelnen kann folgendes bemerkt werden:

I. Der oft besprochene *große Schmelzpunktsunterschied* zwischen *Benzol* und *Toluol* kann, da S_F nur wenig verschieden ist, mit Sicherheit praktisch ausschließlich auf den auffallenden *Unterschied* der *Schmelzwärmen* zurückgeführt werden. Die Substitution einer CH_3-Gruppe in eine *aliphatische* Kette führt stets zu einer Steigerung der Schmelzwärme, um etwa 500 bis 900 cal, und gleichzeitig der Schmelzentropie, um etwa 2,5 bis 3,3 Cl (vgl. z. B. Tabelle 6, S. 165 in *A. Eucken*[6a]). Diese Erscheinung ist ja der Grund für die Annäherung der Schmelzpunkte homologer Reihen an einen konstanten Grenzwert für hohe C-Zahlen. Dagegen *fällt* beim Benzol durch CH_3-Substitution die Schmelzwärme um ein volles Drittel ab, S_F nimmt nur unbedeutend zu. Zweifellos ermöglicht die hochsymmetrische Struktur des C_6H_6 eine besonders günstige Lage der regelmäßigen Ringmoleküle im Gitter und damit eine sehr gute Absättigung der Gitterkräfte, während der Substituent hierfür störend wirkt. Diese Auffassung wird gestützt durch den Umstand, daß auch andere einfache einzelne Substituenten im Benzolring, bei nahezu konstantem S_F, ähnlich wirken; deutlich zeigen dies die Halogenbenzole:

	S_F	L_F (cal/Mol)	T_F
C_6H_6	8,4	2350	278,7
C_6H_5Cl.....	7,9	1800	228,2
C_6H_5Br	8,2	2000	242,6

Die OH-Gruppe — deren besondere Rolle für Molekularkräfte bekannt ist — steigert dagegen bei konstantem S_F die Schmelzwärme und den Schmelzpunkt:

C_6H_5OH ...	8,5	2690	314,2

Substitution von NH_2 und NO_2 erhöht plausiblerweise ebenfalls L_F, aber S_F steigt ebenfalls an, so daß die rein energetisch zu erwartenden Erhöhungen ausbleiben und T_F praktisch konstant bleibt:

$C_6H_5NH_2$ ..	9,4	2521	267
$C_6H_5NO_2$ ..	10,4	2895	279

Sehr interessant und eine gute Bestätigung dafür, daß in der Seitenkette erst eine *zweite* CH_3-Gruppe typisch aliphatischen Charakter zeigt, ist das Beispiel des Äthylbenzols, dessen Schmelzpunkt fast genau gleich dem des Toluols ist, dessen L_F und S_F aber beide gegenüber Toluol einen normalen „aliphatischen" Anstieg (s. o.) zeigen:

	S_F		L_F		
$C_6H_5 \cdot CH_3$	8,9	$\Delta S_F = 3{,}2$;	1584	$\Delta L_F = 596$;	$T_F = 178{,}2$
$C_6H_5 \cdot C_2H_5$	12,1		2180		$T_F = 179{,}3$

Wenn auch die kalorimetrischen Messungen noch fehlen, kann man aus dem Verlauf der bisher bekannten Schmelzpunkte höherer Fettaromaten schon schließen, daß er der normalen weiteren Zunahme von S_F und L_F entspricht, wobei (wie bei den n-Paraffinen) L_F relativ rascher ansteigt und damit auch T_F anwächst.

II. Beim Übergang vom *Benzol* zum *Cyclohexan*, überhaupt zu *Cycloparaffinen*, vergrößert sich ΣS, wobei in dieser Gruppe auffällt, daß häufig schon erheblich unterhalb des Schmelzpunktes sehr tiefgreifende Umwandlungen stattfinden; eine solche fehlt nur bei dem an sich besonders tief schmelzenden Methyl-cyclopentan, bei dem offenbar das Schmelzen diesen Vorgang „vorwegnimmt". Die Erhöhung von ΣS erstreckt sich auch auf den gesättigten *Heterozyklus* Dioxan und dürfte wohl sicher mit der gegenüber dem aromatischen Ring erhöhten Formenmannigfaltigkeit dieser Moleküle in der Schmelze zusammenhängen. Daß aromatische Heterozyklen den gleichen niedrigen Wert S_F wie Benzol besitzen, zeigt in Tabelle 1 deutlich das Beispiel des Pyridins; leider fehlt experimentelles Material für weitere Vertreter dieser Stoffklasse (Thiophen usw.).

III. Verdichtet man die *Methylsubstitution* am Benzolring, so treten S_F Werte nur im Bereiche von 10 bis 14,5 auf; die Werte L_F (bzw. $L_U + L_F$) schwanken dagegen relativ stärker, zwischen 2700 und 5600 cal/Mol. Aus der Tabelle 2 lassen sich folgende Hauptzüge entnehmen.

Alle Xylole zeigen *wesentlich* höhere L_F-Werte als Toluol, bis zum 2,5fachen beim p-Xylol; das zweite Methyl bewirkt also eine erhebliche energetische Bevorzugung des festen Gitters, die beim p-Xylol (trotz erhöhten Wertes S_F) zum weitaus höchsten T_F führt.

Diese besondere Erhöhung von L_F durch Parastellung zeigt ebenso drastisch das Durol, das zwei Paare paraständiger Methyle enthält. Dabei hat auch dieses Isomere von allen Tetramethylbenzolen das höchste S_F, trotzdem doch weitaus den höchsten Schmelzpunkt. Offenbar setzt jede Störung der reinen Parastellung L_F empfindlich herab und dieser Effekt bestimmt hauptsächlich das ganze Bild bis einschließlich des Pentamethylbenzols. Selbst das voll durchsubstituierte Hexaprodukt

zeigt nur für die *Summe* aller $L_U + L_F$ einen höheren Wert als Durol. Die erhebliche Erhöhung des Schmelzpunktes des Hexa- gegenüber dem Pentaprodukt ist, wie man sieht, ausschließlich durch die relativ starke *Erhöhung* von L_F bei fast *gleichem* S_F (dies kommt ja nach Gl. (5) für T_F allein in Betracht) bewirkt.

Daß aber die Erhöhung des Schmelzpunktes voll durchsubstituierter Derivate gegenüber unvollkommen substituierten auch zur Gänze auf der anderen möglichen Alternative beruhen kann, zeigt Tabelle 3 an der Reihe der phenylierten Methane.

Tabelle 2. Schmelzpunkte und zugehörige Größen von Methylbenzolen.

Stoff	T_U	T_F	L_U	L_F	S_U	S_F	ΣS
o-Xylol (1,2)	—	247,9	—	3110	—	12,5	12,5
m-Xylol (1,3)	—	219,7	—	2740	—	12,5	12,5
p-Xylol (1,4)	—	286,4	—	4040	—	14,1	14,1
Pseudocumol (1,2,4)	—	215,8	—	3030	—	14,0	14,0
Durol (1,2,4,5)	—	353,2	—	5100	—	14,4	14,4
Isodurol (1,2,3,5)	—	249,2	—	3080	—	12,4	12,4
Prehnitol (1,2,3,4)	—	269,2	—	2680	—	10,0	10,0
Pentamethylbenzol	296,9	326,2	473	2948	1,6	9,0	10,6
Hexamethylbenzol	108,2	—	240	—	2,2	—	—
	383,8	439,2	422	4930	1,1	11,2	14,2

Tabelle 3. Schmelzpunkte und -größen der Phenyl-methane.

Stoff	T_F	L_F	S_F
$CH_3(C_6H_5)$	178,2	1584	8,9
$CH_2(C_6H_5)_2$	300,2	4440	14,8
$CH(C_6H_5)_3$	366,2	5150	14,1
$C(C_6H_5)_4$	558,2	5250	9,4

Für das letzte Paar ist L_F praktisch *gleich* und daher muß der erhebliche, fast 200° C betragende Schmelzpunktsunterschied ausschließlich auf den *Unterschied von* S_F zurückgeführt werden — ein vollkommenes Gegenbeispiel zum Fall der beiden letzten Stoffe der Tabelle 2. Daß die Struktur des Moleküls, seine Koordinaten usw. gerade beim $C(C_6H_5)_4$ in *beiden* Zuständen ähnlich und besonders scharf eingeschränkt ist, S_F also relativ klein — etwa so groß wie beim Toluol — sein wird, ist verständlich; denn das Molekül ist sicher ebenso kompakt und außerdem von gleichmäßigerer Gestalt als alle anderen der Gruppe.

IV. Tabelle 4 bringt die Werte für *kondensierte Ringe.*

Tabelle 4. Schmelzpunkte und -größen für kondensierte Ringe.

Stoff	T_F	L_F	S_F
Benzol	278,7	2350	8,4
Naphthalin	353,6	4490	12,6
Anthracen	490,2	6890	14,2
Phenantren	373,2	4450	11,9

Fortschreitende *lineare* Kondensation verursacht eine regelmäßige Zunahme von L_F und ein, nicht so gleichmäßig abgestuftes, aber ebenfalls erhebliches Wachstum von S_F; der Einfluß von L_F — wie meist in ähnlichen Reihen — überwiegt also und bestimmt daher auch den Verlauf der Schmelzpunkte. Die Winkelung im Phenanthren wirft L_F auf den Wert des Naphthalins zurück, S_F noch ein wenig stärker. Also auch hier die typischen Züge der doppelten *p-Substitution*, was wohl am deutlichsten aus dem Vergleich mit dem Paar Durol—Prehnitol hervorgeht:

	$\Delta T/T_F$	ΔL_F	ΔS_F
Anthracen / Phenantren	0,23	2440	2,3
Durol / Prehnitol	0,24	2420	4,2

ΔT bedeutet die Schmelzpunktdifferenz des Isomerenpaares; T_F den Schmelzpunkt des höher schmelzenden Isomeren.

Für die Störung der Absättigung der Gitterkräfte durch einzelne Substituenten gilt für Naphthalin das gleiche wie für Benzol (vgl. I). Dies soll an anderer Stelle genauer besprochen werden. —

Die behandelten Beispiele dürften genügen, um zu zeigen, daß es sinnvoll ist, die Lage des Schmelzpunktes zunächst von gewissen Gruppen organischer Stoffe mit Hilfe der einfachen Gl. (5) zu besprechen. Selbstverständlich bleibt es sehr wünschenswert, die Größen L_F und S_F unter Bezugnahme auf die Struktur der beteiligten Moleküle, Gitter und Flüssigkeiten molekulartheoretisch genauer auszudeuten. Über einige solche Versuche hoffe ich in Zukunft berichten zu können. —

Frau Dr. *Eva Schramke* sage ich für ihre Hilfe bei der Sammlung von Material über Schmelzwärmen meinen besten Dank.

Über die quantitative Bestimmung von Methylalkohol in Lösungsmittelgemischen.

Von

H. Salvaterra.

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien.

(Eingelangt am 13. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Einige Jahre vor dem Kriege ereigneten sich Unfälle durch methylalkoholhaltige Lackverdünnungsmittel. Ich war damals mehrfach genötigt, kompliziert zusammengesetzte Lösungsmittelgemische auf ihren Gehalt an Methylalkohol zu untersuchen. Der qualitative Nachweis war, insolange keine niedern Methylester anwesend waren, einfach zu führen. Sobald aber solche, wie z. B. Methylacetat, vorhanden waren, versagten die gebräuchlichen Methoden, die auf der Oxydation des Methanols zu Formaldehyd beruhten, da dabei die Ester wenigstens teilweise verseift wurden.[1] Um also sicherzugehen, mußten die niederen Alkohole von den übrigen Komponenten getrennt werden. Wegen der Bildung von konstant siedenden Gemischen aus Methylalkohol und Methylacetat bzw. deren beider Wasserlöslichkeit war weder eine Trennung durch Fraktionieren, noch durch Ausschütteln möglich.

Da sowohl Methylalkohol wie auch Äthylalkohol eine Kristallverbindung mit Calciumchlorid bilden, versuchten wir zunächst auf diesem Weg eine Trennung zu erreichen. Als brauchbarste Möglichkeit erwies sich zunächst folgende Methode: Aus dem Lösungsmittelgemisch nimmt man mit einer geeigneten, gut wirkenden Kolonne die Fraktion bis 74° ab. Diese Fraktion soll mindestens 40 ccm betragen; aus der vorher bestimmten Siedekurve findet man die Menge, von der man auszugehen

[1] Am besten bewährt hat sich die von *Denigés* angegebene Methode (Oxydation mit 1% Kaliumpermanganat in saurer Lösung und Nachweis des Formaldehyds mit Fuchsinbisulfit in stark schwefelsaurer Lösung, wobei Acetaldehyd nicht mitreagiert). C. R. Acad. Sci. Paris **150**, 832 (1910); Chem. Zbl. **1910 I**, 1902.

hat. Die abgenommene Fraktion läßt man zur vollkommenen Entwässerung mit einem entwässerten Gemisch von Kaliumkarbonat und Kupfersulfat (5 : 1) durch 12 Stunden stehen. Dann filtriert man durch ein trockenes Filter und nimmt vom Filtrat 20 bis 25 ccm zur Analyse. Diese Menge wird mit 25 bis 30 g vollkommen trockenem Calciumchlorid[2] 1 Stunde lang in einer Schliffapparatur unter Rückfluß gekocht (Rückflußkühler mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen). Dann läßt man mindestens 2 Stunden stehen und destilliert hierauf die nicht gebundenen Lösungsmittel aus demselben Kolben ab. Dann bringt man den Kolben in den Vakuumtrockenschrank und läßt dort bei 60° solange stehen, bis Gewichtskonstanz erreicht ist (zirka 2 Stunden). Man achte darauf, daß die Temperatur nicht auf 100° steigt, da sonst bereits Alkohole entweichen. Es ist günstig, vor dem Trocknen die Masse mit dem Spatel aufzulockern, damit keine Lösungsmittel von der zusammengebackenen Masse eingeschlossen bleiben. Dann wird der Kolbeninhalt mit 30 bis 50 ccm Wasser in einem 100 ccm-Destillationskolben gespült und mindestens 60% des zugegebenen Wassers abdestilliert. Im wäßrigen Destillat befindet sich der gesamte Methyl- und der größte Teil des Äthylalkohols. Der Methylalkohol wird dann nach *Koenig*[2] bestimmt.

Da hier mehrfach Details dieser Methode besprochen bzw. abgeändert werden, so sei sie im nachstehenden kurz angeführt:

Die Probe wird in einem 1-Liter-Kolben mit Bichromatschwefelsäure oxydiert. Die Kohlensäure, die aus dem Methylalkohol entsteht (die höheren Alkohole werden zu den entsprechenden Säuren oxydiert) gelangt durch einen Rückflußkühler zunächst in ein mit Schwefelsäure gefülltes Peligotrohr (*a*) und durch ein Chlorcalciumrohr (*b*) zu zwei gewogenen U-Röhren (*c* und *d*), die mit Natronkalk und etwas Chlorcalcium gefüllt sind; den Abschluß bildet ein mit Chlorcalcium und Natronkalk gefülltes Schutzrohr. In den Weithalskolben führt durch eine zweite Bohrung des Stopfens ein bis zum Boden reichender Tropftrichter. Zuerst wird der Apparat mit kohlensäurefreier Luft ausgespült. *König* setzt zu diesem Zweck ein Natronkalkrohr auf den Tropftrichter, was nach unseren Erfahrungen nicht hinreicht. Wir haben an seiner Stelle die Luft durch eine Intensivwaschflasche mit Kalilauge und dahinter geschaltetem Trockenturm mit Natronkalk-Chlorcalciumfüllung, der an den Tropftrichter angeschaltet war, gereinigt. Nachdem der Apparat kohlensäurefrei ist, werden die gewogenen Röhren *c d* angeschlossen. Dann wird durch den Tropftrichter die Probe zugegeben und dann eine zunächst 15 Minuten gekochte und darauf auf + 5° gekühlte Lösung von 30 g Kaliumbichromat in 500 ccm Wasser + 50 ccm Schwefelsäure 1,84. Dann wird der Hahn des Tropftrichters geschlossen, der Kolbeninhalt durch Schütteln gut durchgemischt und vier Stunden sich selbst überlassen. Sodann wird langsam zum Sieden erhitzt, so daß gleichmäßig und langsam Gasblasen durch die Peligotröhre streichen. Die Schwefelsäure des Peligotrohres darf sich nicht braun färben, sonst war die Oxydationsdauer in der Kälte zu gering. Nach einstündigem Kochen entfernt man den Brenner und saugt

[2] *W. Koenig*, Köth. Chem.-Ztg. **109**, 1025 (1912).

bei stark laufendem Rückflußkühler mit einem Aspirator erst langsam, dann rascher Luft durch den Apparat und reguliert dies so, daß die Reaktionswärme nur in der ersten Hälfte des Rohres *c* wahrnehmbar ist und das Rohr *d* nur wenige Milligramm CO_2 aufnimmt. Wir raten das Rohr *c* nach jeder Bestimmung frisch zu füllen. Die Menge der zur Oxydation zu bringenden Probe ist so zu bemessen, daß nicht mehr wie 3 g Gesamtalkohole und nicht mehr als 1 g Methylalkohol enthalten sind. Bei gänzlich unbekanntem Gehalt nimmt man für den ersten Versuch 1 g Gesamtalkohol, den man aus der Dichte schätzt. Sämtliche verwendeten Chemikalien sollen reinst sein. Man überzeugt sich durch einen Blindversuch davon und muß gegebenenfalls dessen Wert in Rechnung stellen. Der Methylalkoholgehalt ergibt sich aus dem Gewicht der gefundenen Kohlensäure mal 0,728.

Die Brauchbarkeit der *Koenig*schen Methode geht aus nachstehenden Werten hervor:

Tabelle 1.

Angew. Menge Methanol (99,5%)	Einw. d. Oxydationsgem. bei Zimmertemp.	Gefund. CO_2 in g	= Gefund. Methanol in g	Gef. Methanol in % des eingewogenen
1,0305	4	1,4032	1,0215	99,6
0,6017	14	0,8169	0,5947	99,7
0,2423	4	0,3310	0,2410	100,0

Zu allen Versuchen wurde verwendet: Methylalkohol reinst *Kahlbaum* (D $15/15° = 0{,}7977$) und Äthylalkohol *Kahlbaum* (D $15/15° = 0{,}7958$), beide 99,5%ig.

Nach Angaben von *Th. E. Thorpe* und *J. Holmes* werden bei der eingeschlagenen Versuchsausführung durch 100 Teile Äthylalkohol im Durchschnitt 0,5 Teile Methylalkohol vorgetäuscht, falls in dem untersuchten Gemisch auch Äthylalkohol vorhanden war. Diese Angaben wurden durch folgende Versuche bestätigt:

Tabelle 2.

Angew. Menge Äthylalkohol (99,5%) in g	Einw. d. Oxydationsgem. bei Zimmertemp. in Stunden	Gefund. CO_2 in g	Gefund. Methanol in g	= Methanol in % des angew. Äthylalkohols
3,1988	4	0,0200	0,0146	0,46
3,1634	14	0,0207	0,0151	0,48
1,5201	4	0,0107	0,0078	0,51
1,5465	14	0,0113	0,0082	0,53
0,5596	4	0,0043	0,0031	0,55
0,5621	20	0,0036	0,0026	0,46

Auch wenn man der Tatsache, daß bei Gegenwart von Methylalkohol nicht die ganze Menge Oxydationsgemisch auf den Äthylalkohol einwirkt, Rechnung trägt und eine weniger konzentrierte Lösung auf den Äthyl-

alkohol einwirken läßt, wird das Resultat kein anderes. So wurden verschiedene Mengen Äthylalkohol mit einer Lösung von nur 20 g Bichromat in 500 ccm Wasser und 40 ccm k. nz. Schwefelsäure, im übrigen wie oben beschrieben, behandelt. Das Resultat ist aus Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3.

Angew. Menge Äthylalkohol in g	Einw. d. Oxydationsgem. bei Zimmertemp. in Stunden	Gefund. CO_2 in g	Gefund. Methanol in g	= Methanol in % des angew. Äthylalkohols
3,1489	14	0,0215	0,0157	0,50
1,5473	4	0,0087	0,0063	0,41
0,5618	14	0,0049	0,0034	0,61

(Bei Blindversuchen ohne Alkohole ergab sich als höchste Gewichtszunahme der gewogenen U-Röhren 0,0003 g, im Durchschnitt 0,00015 g.)

Aus diesen Versuchen mit Äthylalkchol ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Thorpe* und *Holmes*, daß bei dem Bichromatverfahren 100 Teile Äthylalkohol im Durchschnitt 0,50 Teile Methylalkohol vorzutäuschen vermögen, eine Menge, die man in den meisten Fällen wird unberücksichtigt lassen können.

Will man bei hohem Gehalt an Äthylalkohol und niederem an Methylalkohol aber eine solche anbringen, so kann man mit genügender Genauigkeit aus dem spez. Gewicht der Mischung bzw. des Destillats den Gesamtalkoholgehalt der Alkoholtabelle von *Windisch* entnehmen, von diesem den gefundenen Methylalkohol abziehen und für den verbleibenden Äthylalkoholgehalt entsprechend korrigieren. So wurde in einer Mischung aus 6,63% Methyl- und 93,37% Äthylalkohol der Methylalkohol zu 7,07% gefunden und der Gesamtalkoholgehalt als zu 100% aufgeschlagen angenommen, so sind für $100 - 7{,}07 = 92{,}93\%$ Äthylalkohol 0,46% Methylalkohol abzuziehen nach dem Ansatz $100 : 0{,}5 = 92{,}93 : x$. Der Methylalkoholgehalt ergab sich damit zu $7{,}07 - 0{,}46 = 6{,}61\%$ mit guter Übereinstimmung.

Im übrigen kann der genaue Gehalt an Äthylalkohol in Gemischen von Äthylalkohol, Methylalkohol und Wasser bei bekanntem Gehalt an Methylalkohol nicht in allen Fällen ohne weiteres aus dem aus der Tabelle von *Windisch* entnommenen Gesamtalkoholgehalt bestimmt werden, wohl aber aus der bei der Oxydation gebildeten Essigsäure.

Wenn in den zu untersuchenden Lösungsmitteln größere Mengen von Methylacetat, Aceton, Methyläthylketon oder Äthylacetat enthalten sind, so ist das Gemisch der Chlorcalciumverbindungen der niederen Alkohole nur sehr schwer frei von jenen Begleitern zu erhalten. Die vollkommene Abtrennung des Methylacetats ist aber kritisch, im Falle man zu entscheiden hat, ob ein Gemisch völlig frei von Methylalkohol ist.

Wenn aber in dem zur Oxydation kommenden Gemisch sekundäre Alkohole, wie i-Propylalkohol enthalten sind, versagt die Methode vollständig, da die sekundären Alkohole unter den Bedingungen der *Koenig*schen Methanolbestimmung teilweise bis zum CO_2 oxydiert werden.[3] Da Versuche zeigten, daß es nicht leicht ist, aus einer wäßrigen Lösung von Methylalkohol, Äthylalkohol und i-Propylalkohol durch fraktionierte Destillation den Methylalkohol quantitativ abzutrennen, blieb mir nur die Wahl, die Abtrennung des Methylalkohols auf andere Art durchzuführen. Dies im Hinblick darauf, daß bei der Isolierung der niederen Alkohole über die Calciumchloridverbindung stets eine wäßrige Lösung resultiert.

Nach *Reid*,[4] *Stephan*[5] und *Willstätter* und *Hocheder*[6] sollen primäre Alkohole durch einstündiges Erwärmen mit Phthalsäureanhydrid und einem Lösungsmittel (Benzol) quantitativ in saure Ester übergeführt werden. Die Ester sind in Sodalösung löslich, durch Verseifen mit Alkali und Übertreiben mit Wasserdampf kann der primäre Alkohol zurückgewonnen werden. Sekundäre Alkohole sollten erst bei Fortlassung des Lösungsmittels und Erhitzen auf 110 bis 120° reagieren, tertiäre reagieren gar nicht.

Reid[4] weist in seiner Arbeit auf die Versuche von *Erdmann*,[7] *Labbe*[8] und *Stephan*[5] hin mit dem Bemerken, daß primäre Alkohole mit Phthalsäureanhydrid versetzt, rasch bei Temperaturen unter 100° reagieren, während die sekundären erst bei Temperaturen über 120° rasch reagieren. Weiters schreibt er, daß Methanol bereits bei Zimmertemperatur mit Phthalsäureanhydrid verestert, während Äthylalkohol bei 80° innerhalb 1 Stunde verestert, dagegen Iso-Propylalkohol erst bei 140° nach 1 Stunde mit Phthalsäureanhydrid reagierte. *Stephan*[5] berichtet, daß der Methylalkohol 5,7mal schneller mit Phthalsäureanhydrid verestert als Äthylalkohol und daß primäre Alkohole bei 100°, sekundäre aber erst bei 140° verestern.

Um diese Hinweise zu überprüfen, wurde in einer großen Reihe von Versuchen untersucht, unter welchen Bedingungen

1. der Methylalkohol quantitativ verestert und
2. unter welchen Bedingungen der Iso-Propylalkohol bzw. sekundäre Alkohole nicht verestert werden.

Alle für diese Versuche verwendeten Präparate und Lösungsmittel wurden als 100%ige Produkte verwendet. Zur Veresterung wurde ein 300 ccm Stehkolben mit aufgeschliffenem 5-Birnen-Kühler verwendet.

---

[3] So wurde bei einer Einwaage von 3 g Isopropylalkohol 0,6028 g CO_2 ausgewogen, d. i. 0,4388 g = 14,6% Methanol.

[4] *E. Reid*, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1249 (1917).

[5] *Stephan*, J. prakt. Chem. **60**, 248 (1899).

[6] *Willstätter* und *Hocheder*, Liebigs Ann. Chem. **354**, 249 (1907).

[7] *Erdmann*, J. prakt. Chem. **56**, 15 (1898).

[8] *Labbe*, Bull. Soc. chim. France **19**, 633 (1898).

Zunächst wurde die Veresterung im siedenden Wasserbad durchgeführt (Dauer 2 Stunden). Dabei zeigte sich, daß entgegen den Literaturangaben der sekundäre Alkohol schon mitverestert wurde. Weiters wurde festgestellt, daß auch bei 80° eine quantitative Veresterung des Methanols in der angegebenen Zeit möglich war. Als *optimale Veresterungstemperatur* wurden schließlich 70° festgestellt.

Versuche, den Gehalt an Methylalkohol aus der Verseifungszahl des gebildeten Methylesters festzustellen, schlugen fehl. An Versuchen mit rein hergestelltem Phthalsäuremonomethylester zeigte sich, daß dieser außerordentlich leicht durch wäßrige Kalilauge verseifbar ist, was schon von *Haller*[9] festgestellt wurde. Um die V. Z. zu bestimmen, mußte zuerst das überschüssige Phthalsäureanhydrid neutralisiert werden. Da diese Neutralisation viel langsamer geht als die Verseifung des sauren Esters, wird dabei immer schon ein Teil Methylester verseift, so daß die V. Z. und damit der Methanolgehalt zu niedrig gefunden werden.

Nun wurde versucht, nach der Veresterung den Iso-Propylalkohol mit oder ohne Wasserzusatz durch Eindampfen im Trockenschrank bei 100° zu entfernen, um dann den Methyl- bzw. Äthylester verseifen und diese Alkohole abdestillieren und im Destillat nach *Koenig* bestimmen zu können. Dabei zeigte sich, daß stets beträchtlich zu wenig Methanol gefunden wurde. Aus Kontrollversuchen mit reinem Phthalsäuremonomethylester ergab sich, daß der Ester, wenn er aus benzolischer Lösung über seinen Schmelzpunkt von 85° erhitzt wird, unbeständig ist. Vielleicht ist damit die optimale Veresterungstemperatur erklärt. Beim Eintrocknen einer benzolischen Lösung des Esters bei 70° und 20 mm Druck ist er innerhalb praktisch in Betracht kommender Zeiten beständig. Wenn aber im Falle der Anwesenheit höher siedender Lösungsmittel das Abdampfen zu lange dauert bzw. unter Benzolzusatz zu oft wiederholt werden muß, so treten auch dabei noch Verluste ein. Als beste Methode erwies sich das Abtreiben des Benzols und der unveresterten Anteile im Luftstrom bei max. 70°.

Schließlich war noch zu untersuchen, ob bei Anwesenheit niederer Methylester (wie Methylacetat) nicht vielleicht eine Umesterung mit Phthalsäureanhydrid eintritt. Versuche zeigten, daß dies nicht der Fall ist.

Es ergab sich schließlich folgende Ausführung der Bestimmung als zuverlässig:

Man destilliert vom Lösungsmittel aus einem Fraktionierkolben mit kleiner *Raschig*-Kolonne[10] soviel ab, daß aller Methylalkohol im Destillat

---

[9] *Haller*, C. R. Acad. Sci. Paris **114**, 1327 (1892); Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, Ref. 724 (1892).

[10] Sehr bewährt haben sich für diesen Zweck eine Art *Claisen*-Kolben, deren zweiter Hals verlängert und durch Füllung mit aus einem Glasrohr geschnittenen Ringen zur *Raschig*-Kolonne gestaltet ist.

ist, was dann der Fall ist, wenn das Thermometer 100° zeigt. Das Destillat fängt man in einem eisgekühlten Meßkolben auf und füllt mit Benzol bis zur Marke[11]. Die Einwaage zur Veresterung ist so zu bemessen, daß sie nicht mehr wie 1 g Methylalkohol enthält. Die Einwaage wird mit der zehnfachen Menge Phthalsäureanhydrid versetzt und ebensoviel Kubikzentimeter Benzol als die Einwaage in Gramm betrug. Zur Veresterung dient eine Glasschliffapparatur. Sie besteht aus einem 300 ccm Stehkolben mit 5 Birnen-Rückflußkühler. An den Rückflußkühler angesetzt ist ein kleiner absteigender *Liebig*-Kühler, dessen verlängerte Seele an beiden Enden nach abwärts gebogen ist. Ein Ende ist an den Rückflußkühler angesetzt, das andere ist schief abgeschliffen und reicht in eine eisgekühlte Vorlage. Das Gemenge aus Einwaage, Phthalsäureanhydrid und Benzol wird zunächst einige Zeit, am besten über Nacht, bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Dann wird der Kolben bis zum Hals in ein Wasserbad eingetaucht und dieses langsam auf 70° erhitzt und bei dieser Temperatur durch 4 Stunden bei laufendem Rückflußkühler belassen. Bei Erreichen der vorgeschriebenen Wasserbadtemperatur und nach Beendigung der Veresterung spült man den Rückflußkühler mit einigen Kubikzentimeter Benzol aus. Während der Veresterung ist der Kolben öfters umzuschwenken. Nach Ablauf der 4 Stunden wird das Wasserbad entfernt, Kolben und Kühler werden sorgfältigst trocken gewischt, daß ja keine Spur Wasser in den Kolben gelangen kann, da dies zu einer Verseifung des gebildeten Esters führen kann. Zur Entfernung des Benzols und der unveresterten Anteile wird mit Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknete Luft durch den Kolben, der wieder bis zum Hals in das auf 70° erhitzte Wasserbad gesenkt wurde, gesaugt. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt,[12] indem der nach der Verflüchtigung der unveresterten Bestandteile zurückbleibende Schlamm mit soviel Benzol als anfangs zugegeben wurde aufgeschlemmt wird. Darnach liegen nur mehr Ester, Benzol und überschüssiges Anhydrid vor. Nun gibt man die zehnfache Menge des zugegebenen Anhydrids an 1/n KOH (wäßrig) zu, setzt den Rückflußkühler auf und verseift mindestens 3 Stunden bei direktem Erhitzen (*Babo*-Trichter, Siedekapillaren). Nach Ablauf dieser Zeit läßt man den Rückflußkühler trocken laufen und

[11] Im Falle eines Nitrolacks destilliert man 200 g Lack aus einem 250-ccm-Kolben mit etwa 15 cm bis 20 cm langer Kolonne und fängt in einem 250-ccm-Meßkolben auf.

[12] Das Durchsaugen der Luft wird jedesmal so lange fortgesetzt, bis das Phthalsäureanhydrid in das Luftableitungsrohr zu sublimieren beginnt. (Der Kolben ist beim Durchblasen mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen; durch eine Bohrung reicht das Lufteinleitungsrohr bis knapp über die Flüssigkeit, beim ersten und zweiten Durchsaugen am besten in diese hinein. Durch die zweite Bohrung führt das Luftableitungsrohr bis in den Kolben.)

destilliert bei stark laufendem *Liebig*-Kühler den Methylalkohol ab. Man destilliert so lange, bis das gebildete Kaliumphthalat sich an der Wand des Verseifungskolbens abscheidet. Das Destillat wird nun nach *Koenig* untersucht, wozu noch zu bemerken wäre, daß man als eisgekühlte Vorlage zum Auffangen des aus dem verseiften Ester abdestillierten Alkohols den Oxydationskolben der *Koenig*schen Apparatur verwendet. Dadurch ist es zwar nicht möglich, die Apparatur vor Beginn des Versuches mit kohlensäurefreier Luft auszuspülen, aber, wie Versuche zeigten, sind die Fehler so klein, daß sie vernachlässigt werden können; anderseits vermeidet man die Verluste, die sich beim Umfüllen der Vorlage in den Oxydationskolben ergäben. Weiters ist darauf zu achten, daß die Konzentration der Chromschwefelsäure der Menge der Alkohole angepaßt ist. Sollte sich die Chromatlösung grün färben, so ist der Versuch abzubrechen und die Konzentration der Chromschwefelsäure zu verdoppeln.

Als Beleg für die zu erreichende Genauigkeit seien von den vielen durchgeführten Analysen zwei angeführt.

1. Ein Lack bestehend aus:

Acetylcellulose	15%
Dichloräthylen	45%
Tetrachloräthan	30%
Butanol	10%
Benzol	10%

dem pro 100 g noch 7,903 g Methylalkohol 99,5%ig zugesetzt waren, wurde wie vor untersucht. 100 g wurden in einen 100 ccm Meßkolben destilliert, mit Benzol auf 100 aufgefüllt und 10 ccm zur Analyse verwendet. Die Auswaage an CO_2 betrug 1,0421 g = 0,7587 g Methanol, d. i. 96% des tatsächlich enthaltenen.

2. Ein Gemenge von je 10 ccm Isoamylalkohol, Amylalkohol, Methylacetat, Isobutylalkohol, Butanol, Methyläthylketon, Xylol, Aceton, Äthylalkohol und Isopropylalkohol mit 35 ccm Methanol 99,5%ig (d. i. 27,5J g 100%ig) wurden mit Benzol auf 250 ccm aufgefüllt. Zur Untersuchung wurden 10 ccm verwendet. Die Auswaage betrug 1,4222 g CO_2 = 1,036 g Methanol oder 1,32 ccm, somit in 250 ccm gefunden 33,0 ccm Methanol, d. i. 94,5% des tatsächlich enthaltenen.

Über Dicarbonylderivate von Phenolen.

(II. Mitteilung.)*

Von

W. Gruber und F. Traub.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. Okt. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

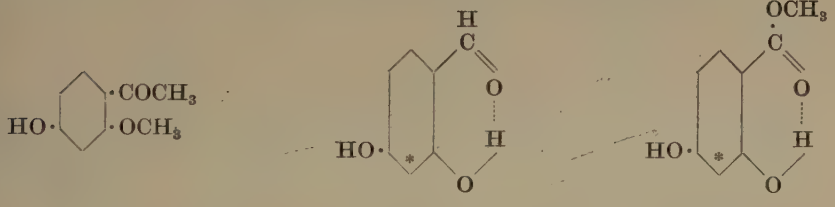
In der I. Mitteilung haben wir nachweisen können, daß bei der Anwendung der *Gattermann*-Reaktion auf das Phloroglucin und seine Homologen neben den Monoaldehyden auch die Dialdehyde entstehen, und zwar mit steigenden Ausbeuten bezüglich der Seitenkettenlänge. Wir konnten damals feststellen, daß sich diese Reaktion nur auf die eben genannten Derivate des 1,3,5-Trioxybenzols anwenden läßt, während beim Resorcin und Orcin keine Spur von Dialdehyd auf diese Weise zu gewinnen war. Nachdem in den genannten und untersuchten Fällen Dialdehyde also verhältnismäßig leicht entstehen, mußte es möglich sein, durch Anwendung bestimmter Kondensationsmittel, die zugleich katalytisch wirken, die Ausbeute einerseits zu erhöhen und die Reaktion anderseits auf bisher unbekannte Fälle auszudehnen. Die Entstehung von Dialdehyden auf diese einfache Weise erschien uns theoretisch interessant und anderseits bieten die Dicarbonylverbindungen von Oxybenzolen synthetisches Interesse als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Chalkonen und Sauerstoff enthaltenden Heterocyklen.

Beim Studium der Literatur fiel uns auf, daß bereits die indischen Autoren *R. C. Shah* und *H. A. Shah*[1] für die Einführung der Aldehydgruppe an Stelle des bisher verwendeten Zinkchlorids eine ätherische Lösung von wasserfreiem Aluminiumchlorid verwenden und damit imstande waren, in die verschiedenen Oxyketone, wie z. B. β-Resacetophenon, Orsacetophenon, γ-Resacetophenon u. a. m. den Formylrest

* Als I. Mitteilung zählen wir die Arbeit: „Dialdehyde des Phloroglucins und seiner Homologen" in Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 29 (1942).

[1] Nature **142**, 163 (1938); durch Chem. Zbl. **1939 I**, 1169.

einzuführen. Als Erklärung für den Eintritt der Aldehydgruppe nehmen *Shah* und Mitarbeiter[2] an, daß das Aluminiumchlorid die Bildung eines Nebenvalenzringes aus der phenolischen OH-Gruppe und der dazu orthoständigen Carbonyl- oder Carbonsäure-ester-Gruppe katalysiert oder gar selbst in irgendeiner Form an dieser sog. Chelatringbildung teilnimmt. Nach *J. Baker*[3] wird dadurch eine derartige Elektronenverteilung hervorgerufen, daß das der phenolischen OH-Gruppe zunächst liegende Ringglied aktiviert wird und hier die neue Carbonylgruppe eintritt. Tatsächlich stimmt diese Erklärung zumindest bezüglich der Orientierung der neuen Substitution, wie schon *Shah* und Mitarbeiter feststellen konnten[2] und wie wir auch bei der Weiterverfolgung und Erweiterung dieser Reaktion feststellen mußten. Ist von vornherein die Möglichkeit einer derartigen Chelierung nicht gegeben, so wie z. B. am Isopäonol(I), so tritt gar keine Reaktion ein. Beispiele für Chelatringbildung zeigen Formel II und III: C* ist die Eintrittsstelle des neuen Restes.



I II III

Selbstverständlich ist die Möglichkeit der Bildung eines derartigen Nebenvalenzringes keine ausreichende Bedingung für den Eintritt der Reaktion. Wir haben versucht, ausgehend von β-Resorcylaldehyd, β-Resacetophenon, Orcylaldehyd, Orsacetophenon, β-Resorcylsäuremethylester und γ-Resacetophenon, eine C-Acetylgruppe einzuführen unter den Bedingungen dieser Reaktion. Während wir bei den entsprechenden Phloroglucinderivaten die erwarteten Methylketone (wenn auch in schlechter Ausbeute) erhielten, so versagte im Falle des Resorcinkernes die Reaktion vollkommen. Die Reaktionsfähigkeit des Acetonitrils ist eben gegenüber der Blausäure soweit herabgesetzt, daß keine Reaktion mehr eintritt. Die Vermutung, durch Anwendung des reaktionsfähigeren Chloracetonitrils in diesen Fällen doch Reaktion zu bekommen, ließ sich aber nicht erhärten. Das Chloracetonitril gab auch nur in jenen Fällen positive Reaktion, in denen schon mit Acetonitril das Keton entstand.

Wir haben diese modifizierte *Gattermann-* bzw. *Hösch*-Reaktion im allgemeinen so durchgeführt, daß wir die absolut-ätherische Lösung

[2] J. chem. Soc. London **1939**, 949.
[3] J. chem. Soc. London **1934**, 1690.

von 1 Mol Ausgangsmaterial mit der Lösung von 2 Molen Aluminiumchlorid (in abs. Äther) und Zinkcyanid oder dem Nitril (1,5 Mol) versetzt haben, wobei sich meistens eine orangefarbige bis dunkelrote, ölige Schicht absetzte. Dann wurde unter Eis- oder Wasserkühlung HCl-Gas eingeleitet bis zur Sättigung, wobei Homogenisierung eintrat und sich gegen Ende der Sättigung im Falle des positiven Ausfalls der Reaktion Kristalle abschieden, die sich rasch vermehrten. Zur Aufarbeitung haben wir nach 12stündigem Stehen den Äther dekantiert, mit abs. Äther nachgewaschen und den Rückstand an der Wasserstrahlpumpe bei 50 bis 60° Wasserbadtemperatur getrocknet; sodann wurde portionenweise mit Eiswasser versetzt und nach Lösung am Wasserbad verseift. Es ist vorteilhaft, vor dem Erhitzen am Wasserbad etwas verd. Salzsäure zuzusetzen, um die Hydrolyse des $AlCl_3$ zu vermeiden. Die erhaltene Dicarbonylverbindung kristallisiert beim Erkalten aus und wurde durch Umlösen oder Destillation im Hochvakuum gereinigt.

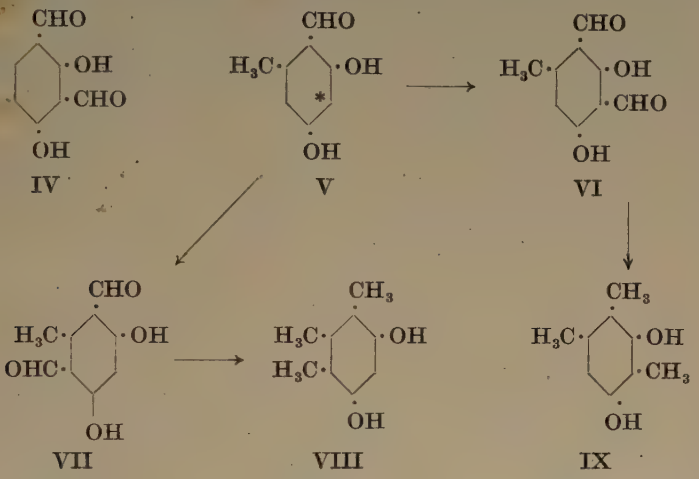
Bei der Darstellung des Resorcindialdehydes (IV) aus β-Resorcinaldehyd und Orcindialdehydes (VI oder VII) aus Orcylaldehyd (V) trat starke Dunkelfärbung auf und die Ausbeute ist aus diesem Grunde schlecht. Es ist bekannt, daß diese beiden Stoffe gegen Säuren und Luft sehr empfindlich sind und gerne Verharzung eintritt. Wir hoffen, durch Anwendung von wasserfreier Blausäure an Stelle des Zinkcyanids die Ausbeute wesentlich zu verbessern. Zwischen den beiden möglichen Konstitutionsformeln VI und VII konnten wir bisnun noch nicht entscheiden und geben hier nur an, daß der ausschließlich erhaltene Dialdehyd mit dem im *Beilstein*[4] als α-Orcindialdehyd bezeichneten hinsichtlich Schmelzpunkt, Wasserdampfflüchtigkeit und Eisenchlorid-Reaktion übereinstimmt. Da in der Literatur keine Angaben über die Konstitution der beiden Reduktionsprodukte (VIII und IX) vorliegen, brachte uns auch die Reaktion nach *Clemmensen* in dieser Frage nicht weiter. Sie lieferte uns ein schön kristallisierendes Endprodukt vom Schmp. 145 bis 147°, das die Vermutung nahelegt, es sei mit dem von *Herzig* und *Wenzel*[5] beschriebenen identisch. Diese beiden Autoren fanden nämlich bei der Methylierung von Orcin mit Jodmethyl und Kalilauge ein Produkt desselben Schmelzpunktes, das sie für Dimethylorcin halten, ohne jedoch näher in die Konstitution einzudringen.

Wir halten die Konstitution VI für die wahrscheinlichere, da bisher noch keine Ausnahme von der eingangs erwähnten Arbeitshypothese der Aktivierung des C-Atoms* (V) vorgekommen ist. Über die exakte Entscheidung zwischen VI und VII soll bei anderer Gelegenheit weiterberichtet werden.

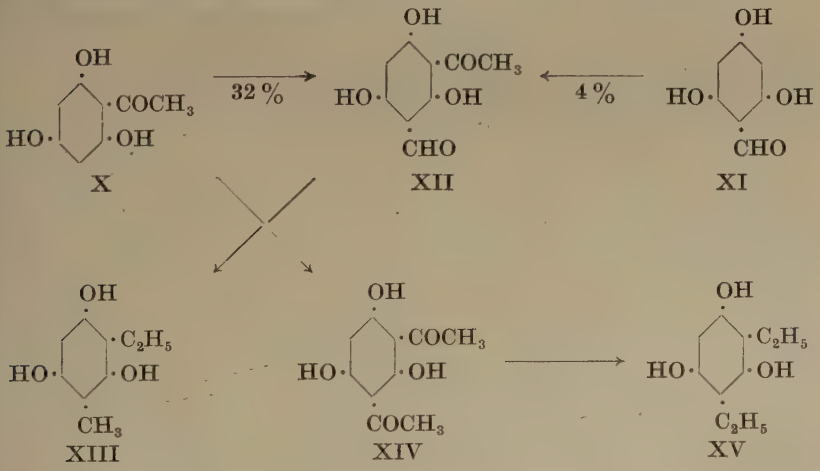
---

[4] *Tiemann, Helkenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1003 (1879).
[5] Mh. Chem. **27**, 797 (1906).

Allen Beispielen, die wir aus der Phloroglucinreihe für diese Reaktion herangezogen haben, ist gemeinsam, daß die Einführung der Aldehydgruppe mit $Zn(CN)_2$ in Phloracetophenon mit besseren Ausbeuten ver-

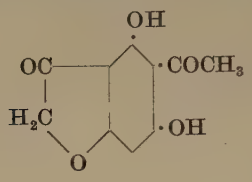


läuft als die Einführung der Keto-Gruppe mit Acetonitril in Phloroglucinaldehyd, was wahrscheinlich auf die größere Reaktionsfähigkeit der Blausäure zurückzuführen ist.

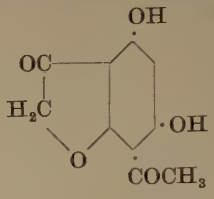


Die Darstellung des C,C′-Diacetylphloroglucins (XIV) verlief mit der Ausbeute von 14%; zur näheren Kennzeichnung der Produkte XII und XIV haben wir nach *Clemmensen* reduziert, wobei wir die bereits bekannten homologen Phloroglucine XIII und XV erhielten, die in ihren Eigenschaften und Analysenwerten mit den Literaturangaben übereinstimmten.

In einem neuen Versuch haben wir das Acetonitril gegen das reaktionsfähigere Chloracetonitril ausgetauscht und erhielten in ausgezeichneter Ausbeute das erwartete Gemisch der isomeren Cumaranone XVI und XVII, deren exakter Konstitutionsbeweis aus Materialmangel noch nicht durchgeführt werden konnte. Daß Ringschluß unter Abspaltung von HCl eingetreten ist, zeigt die Analyse und wird auch aus Analogiegründen zu anderen Beispielen der Literatur wahrscheinlich gemacht.[6]

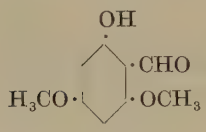


XVI

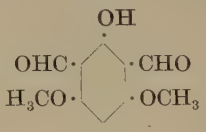


XVII

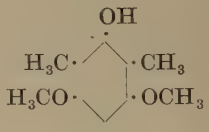
Die Konstitution des aus dem Phloroglucin-dimethyläther-aldehyd XVIII erhaltenen Dialdehyds XIX haben wir über sein Reduktionsprodukt, das 3,5-Dimethoxy-2,6-dimethyl-phenol (XX) geführt. Durch Methylierung von Phloroglucinaldehyd (XI) nach *Claisen* mit Jodmethyl und Kaliumkarbonat in abs. Aceton tritt neben der Verätherung von zwei phenolischen OH-Gruppen auch ein Methyl an den Kern heran, so daß dabei der 2,4-Dimethoxy-6-oxy-5-methyl-benzaldehyd (XXI) entsteht, wie *F. H. Curd* und *A. Robertson*[7] strenge nachweisen konnten. Durch Reduktion der so erhaltenen Verbindung XXI erhielten wir unsere gesuchte Vergleichssubstanz XX. Mischprobe.



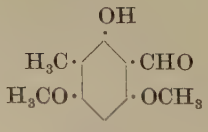
XVIII



XIX



XX

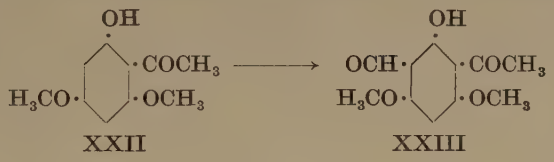


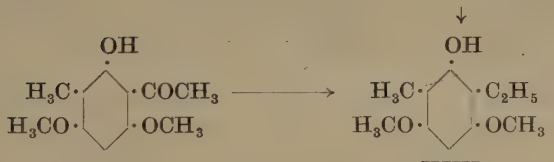
XXI

Auf dem eben angeführten Wege konnten wir die Konstitution des entsprechenden Ketoaldehyds beweisen, wie das folgende Schema zeigt:

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1267 (1917).
[7] J. chem. Soc. London **1933**, 437.

Die Anwendung der Reaktion auf den Phloracetophenon-dimethyl-äther (XXVI) ergab in guter Ausbeute das Diketon XXVII, dessen Konstitution wir auf folgende Weise ermitteln konnten: Die Anwendung der normalen *Hösch*-Reaktion auf den Äthylphloroglucindimethyl-äther (XXVIII) läßt theoretisch zwei Reaktionsprodukte entstehen, die sich aus dem Gemisch auf sehr leichte Weise abtrennen ließen. Die erste Fraktion vom Schmp. 66 bis 68°, die sich später als das entsprechende o-Oxyacetophenon (XXIX) erwies, ist sehr leicht in Äther löslich, während das para-Isomere (XXX) sich sehr schwer löst. Die Verbindung XXIX gibt eine sehr intensive Reaktion mit Eisen-(III)-chlorid und stimmt damit mit den Eigenschaften der Oxyacetophenone überein, während



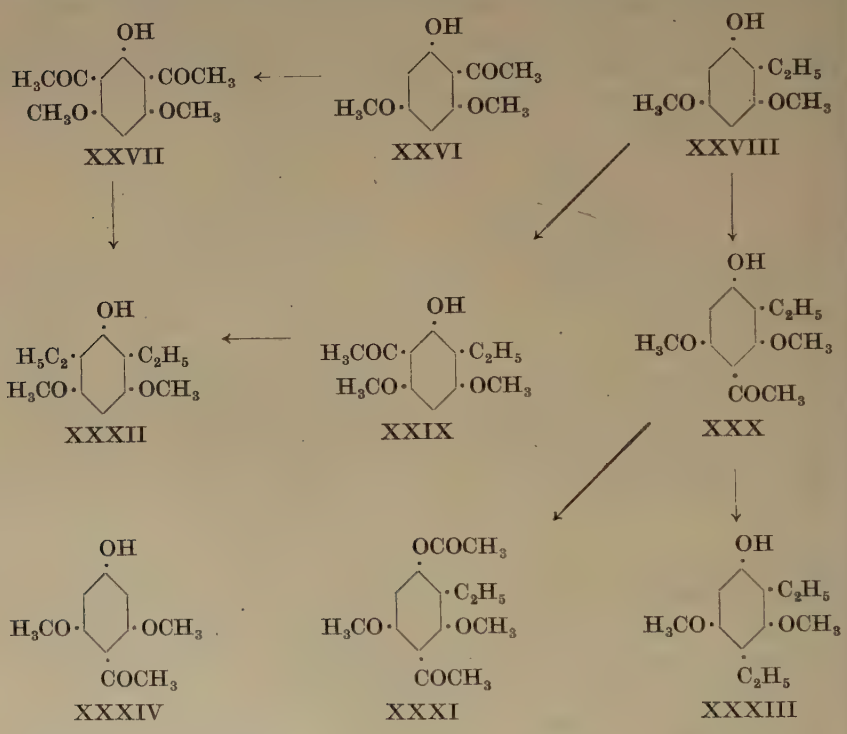


die p-Verbindung vom Schmp. 184 bis 186° keine Reaktion ergibt. Wir versuchten dann, in XXIX die Orthostellung von Acetyl- und Hydroxyl-gruppe durch die Bildung eines Chromonringes mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nach *Kostanecki* zu sichern; der Ringschluß trat jedoch nicht ein, was wir auf sterische Hinderung zurückführen, und wir erhielten das Ausgangsmaterial zurück. Unter den gleichen Bedingungen entstand aus dem *p*-Produkt das Acetylderivat XXXI, womit wir die Ortho-Stellung in XXIX als erwiesen betrachten. Um endlich zum Vergleichsprodukt zu kommen, haben wir die Verbindung XXIX reduziert und erhielten das 3,5-Dimethoxy-2,6-diäthyl-phenol (XXXII), das mit dem auf dieselbe Weise aus dem Diketon erhaltenen Produkt ident war. Der Vollständigkeit halber unterwarfen wir auch das p-Oxyketon der Reduktion und erhielten das bei 152 bis 154° schmelzende 3,5-Dimethoxy-2,4-diäthyl-phenol (XXXIII).

Wir versuchten weiter, in das 3,5-Dimethoxy-4-acetyl-phenol (XXXIV) eine Aldehydgruppe einzuführen. Zuerst hatten wir Schwierigkeiten, ein für diese Substanz und die Reaktion geeignetes Lösungsmittel zu finden, da sie, ähnlich wie XXX sehr schwer in Äther löslich ist. Schließ-

lich verwendeten wir ein Gemisch von 2 Teilen abs. Blausäure und 1 Teil abs. Äther, setzten wieder 2 Mole $AlCl_3$ zu und sättigten mit HCl-Gas. Wir erhielten dabei nur das Ausgangsmaterial zurück.

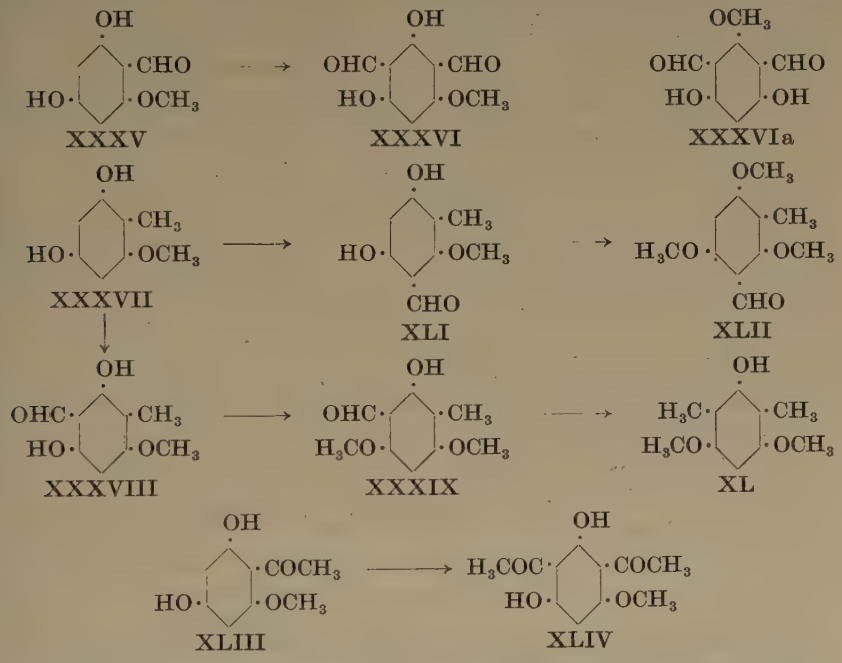
Für den aus dem Phloroglucin-aldehyd-monomethyläther (XXXV) erhaltenen Dialdehyd möchten wir ohne ganz strengen Beweis vorläufig die Formel XXXVI in Vorschlag bringen, was man aus Analogiegründen tun kann. Dieser Dialdehyd XXXVI hat den Schmp. 162 bis 164°



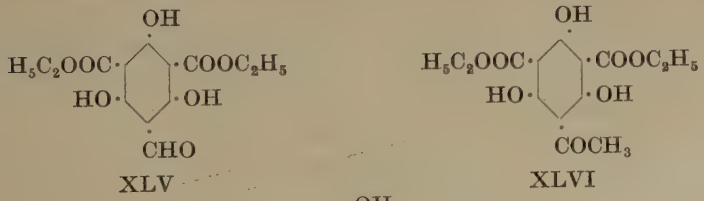
und ist damit ähnlich dem Ozonisationsprodukt des *Bergaptens* mit Schmp. 165 bis 166° (XXXVIa), das *H. Dieterle* und *E. Kruta*[8] dargestellt haben. Da uns diese Substanz aus Materialmangel nicht zugänglich war, stellten wir aus unserem Dialdehyd das Diphenylhydrazon dar, das bei 182 bis 184° schmilzt, während XXXVIa ein bei 250° schmelzendes Derivat liefert. Es besteht somit keine Identität. Wir haben noch die unten angegebene Reaktionsfolge XXXVII bis XL ausgeführt. Obwohl der Beweis für die Konstitution der Verbindung XXXVIII strenge ist, kann man ihn nicht auf den Dialdehyd XXXVI übertragen. Das beim *Gattermann* mögliche Isomere XLI, welches wir nicht finden konnten,

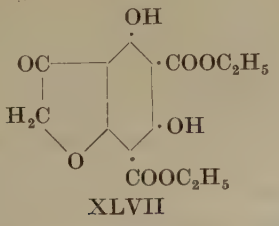
[8] Arch. Pharmaz. **275**, 45 (1937).

müßte bei der Methylierung nach den Erkenntnissen der englischen Autoren *F. H. Curd* und *A. Robertson*[7] einen Trimethyläther XLII ergeben, während wir nur den Dimethyläther XXXIX bekamen. Die

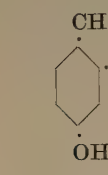
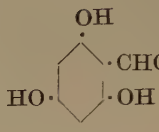
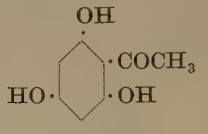
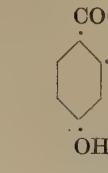
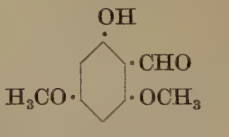
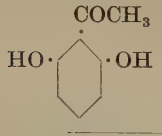
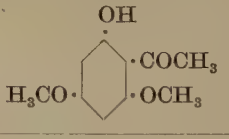
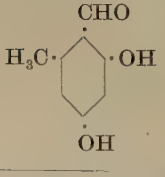
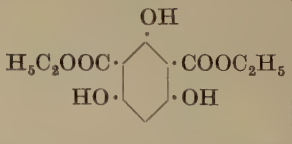
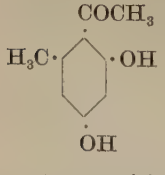
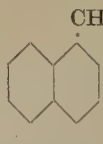


Verbindung XL wurde durch Analyse und Mischschmelzpunkt mit dem *Clemmensen*-Reduktionsprodukt aus dem Dialdehyd des Phloroglucindimethyläthers (XIX) identifiziert.





Aus Analogiegründen nehmen wir für das Diketon aus Phloracetophenonmonomethyläther XLIII die Formel XLIV an.

	$Zn(CN)_2$	CH_3CN	$ClCH_2CN$		$Zn(CN)_2$	CH_3CN	$ClCH_2CN$
	+	—			+	+	
	(+)	—	—		+	+	+
	(+)	—			+	+	
	(+)	—	—		+	+	
	+	—			+	+	+
	(+)	—			—		

+ = positive Reaktion, — = negativ, Ausgangsmaterial kam zurück; die in Klammer gesetzten Zeichen entstammen aus den bereits angezogenen oder unten folgenden Arbeiten von *Shah* und Mitarbeitern.[9–13]

[9] J. chem. Soc. London **1938**, 1828.
[10] Ebenda **1939**, 132.
[11] Ebenda **1939**, 300.
[12] Ebenda **1939**, 949.
[13] J. Indian chem. Soc. **17**, 32 (1940).

Schließlich setzten wir für die Reaktion noch den Phloroglucindicarbonsäure-diäthylester ein und brachten ihn mit Blausäure (in Form des Zinkcyanids), Acetonitril und Chloracetonitril zur Umsetzung. Die Ausbeuten in den Fällen 1 und 2 waren mäßig, die Ausbeute im letzten Fall ganz ausgezeichnet. Über die Konstitution der Endprodukte herrscht kein Zweifel.

Zum Schluß seien die wichtigsten der bisher vorliegenden Versuchsergebnisse in Form einer Übersicht zusammengestellt (S. 422).

Experimenteller Teil.

Resorcindialdehyd (IV): 5 g β-Resorcinaldehyd wurden in 80 ccm abs. Äther gelöst und mit 8,47 g Zinkcyanid und 9,66 g Aluminiumchlorid, gelöst in 45 ccm abs. Äther, versetzt. Während der Sättigung mit HCl-Gas unter Kühlung trat Ausscheidung eines karminroten Öles ein, das beim Stehen über Nacht kristallisierte. Nach Dekantation und Nachwaschen mit Äther wurde mit 200 ccm kochenden Wassers versetzt, angesäuert mit Schwefelsäure und wasserdampfdestilliert. Die in einer Ausbeute von 0,56 g (10% der Theorie) erhaltenen weißen Kristallnadeln hatten den Schmp. von 127°, der mit den bisherigen Angaben in der Literatur übereinstimmt. Da die Depression mit dem nur wenige Grade höher schmelzenden β-Resorcylaldehyds (133 bis 134°) nicht sehr groß war, stellten wir das bereits beschriebene Diphenylhydrazon[14] vom Schmp. 230° dar, während das Phenylhydrazon des Monoaldehyds bei 158 bis 159° schmilzt.

Orcindialdehyd (VI oder VII): 2,50 g Orcylaldehyd (V) in 130 ccm abs. Äther, 3,84 g Zinkcyanid, 0,4 g Kaliumchlorid und 4,37 g $AlCl_3$ in 25 ccm abs. Äther wurden unter Kühlung mit HCl-Gas gesättigt. Während des Stehens über Nacht bildete sich ein Niederschlag, von dem die überstehende Flüssigkeit dekantiert wurde. Nach Verseifung und Umkristallisation aus Wasser fanden wir den Schmp. von 117°. Der Dialdehyd ist wasserdampfflüchtig und gibt mit Eisen-(III)-chlorid eine braunrote Reaktion. Diese Verbindung ist im *Beilstein* als α-Orcindialdehyd beschrieben, ohne daß bisher die genaue Konstitution feststeht. Ausbeute an dieser Verbindung 0,32 g, d. s. 11% der Theorie.

0,20 g des Dialdehydes unterwarfen wir noch der Reduktion nach *Clemmensen*. Dabei erhielten wir ein braunes Öl, das nach dem Umlösen aus Petroläther und Hochvakuumdestillation (0,005 Torr und 140 bis 160° Luftbadtemperatur) den konstanten Schmp. von 145 bis 147° aufwies. Ausbeute an reinstem Produkt, das in langen weißen Nadeln kristallisiert: 20 mg, d. s. 12% d. Th..

Formylphloracetophenon (XII): Eine Mischung von 5 g Phlor-

[14] *E. Marcus*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3652 (1891).

acetophenon (X), 7 g Zinkcyanid, 8 g $AlCl_3$ und 50 ccm abs. Äther wurde mit HCl-Gas gesättigt, wobei sich ein dunkelgefärbtes Öl abschied, das trotz weiterem Einleiten von Salzsäuregas und Abkühlen und Stehenlassen nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es wurde im Scheidetrichter von der überstehenden Flüssigkeit abgetrennt und durch langsames Versetzen mit Eiswasser (100 ccm) und nachfolgendes Kochen verseift. Das Rohprodukt haben wir abwechselnd aus Methanol-Wasser 1 : 1 und 20% Essigsäure umgelöst, bis sich der Schmp. von 173 bis 174° nicht mehr erhöhen ließ. Ausbeute an XII: 1,87 g, d. s. 32% d. Th.

0,50 g XII wurden in wenig Alkohol gelöst und mit 100 g amalgamiertem Zn-Staub und 40 ccm 6 n-Salzsäure 12 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde mehrmals mit Äther durchgeschüttelt, die ätherische Schicht mit Natriumhydrogenkarbonat gewaschen und der Äther verdampft. Der Rückstand wog 0,41 g und schmolz noch unscharf bei 116° (95% Ausbeute). Durch Umlösen aus Benzol ließ sich der Schmp. auf 128 bis 130° bringen und die Verbindung, das Methyl-äthylphloroglucin (XIII), war dann analysenrein.

$C_9H_{12}O_3$ Ber. C 64,28, H 7,19 Gef. C 63,95, H 7,56.

Dieselbe Verbindung XII erhielten wir ausgehend vom Phloroglucinaldehyd XI nach Art einer *Hoesch*-Synthese, wobei wir jedoch das Zinkchlorid durch Aluminiumchlorid ersetzten.

Wir haben in eine Mischung von 2,56 g Phloroglucinaldehyd, 3,5 g $AlCl_3$, 1 ccm Acetonitril und 50 ccm Äther trockenes HCl-Gas bis zur Sättigung geleitet und das sich dabei bildende Ketimid-hydrochlorid über Nacht absitzen lassen. Nach Dekantation und Nachwaschen mit abs. Äther wurde mit 50 ccm Wasser durch einstündiges Erhitzen am Wasserbade verseift und die ausgefallenen Kristalle aus verd. Methanol bis zum konstanten Schmp. von 173° umgelöst. Ausbeute: 0,12 g, d. s. 4% d. Th. Die Mischprobe mit demselben Produkt, ausgehend vom Phloracetophenon, zeigte keine Depression.

C,C′-Diacetylphloroglucin (XIV): Eine abs.-ätherische Lösung von 5 g Phloracetophenon, die 3 ccm Acetonitril enthielt, wurde mit einer ätherischen Lösung von 8 g $AlCl_3$ versetzt, wobei sich sofort zwei Schichten bildeten. Die dunkelrotbraune Unterschicht verschwand beim Einleiten von HCl-Gas und alsbald begann die Ausscheidung von feinen Kristallnädelchen, die sich rasch vermehrten. Nach dem Stehen über Nacht wurde das Ketimin-Salz verseift durch einstündiges Erhitzen mit 100 ccm Wasser und das Rohprodukt aus verd. Methanol umgelöst. Schmp. des reinsten Produktes 167 bis 169°, Ausbeute 0,86 g, d. s. 14% d. Th.; blaßgelbe Kristalle, die eine rotbraune Eisen-(III)-chloridreaktion ergeben, während die des Ausgangsmaterials deutlich violett ist.

Dieses Diketon unterwarfen wir der Reduktion mit amalgamiertem

Zinkstaub nach *Clemmensen*. Aus 400 mg XIV erhielten wir dabei 320 mg Diäthylphloroglucin (XV) vom bekannten Schmp. von 110 bis 112° (aus Benzol), was einer Ausbeute von 93% entspricht. Nach nochmaliger Destillation im Hochvakuum (0,005 Torr/160 bis 180° Luftbad) wurde analysiert:

$C_{10}H_{14}O_3$ Ber. C 65,93, H 7,75 Gef. C 66,10, H 7,65.

5-Acetyl-4,6-dioxy-cumaranon und 8-Acetyl-4,6-dioxy-cumaranon (XVI und XVII): Durch Sättigung eines Gemisches von 5 g Phloracetophenon, 3 g Chloracetonitril, 8 g Aluminiumchlorid (wasserfrei) und 80 ccm abs. Äther mit HCl-Gas und Verseifung des ausgefallenen Rohproduktes erhielten wir 5,33 g Substanz vom Schmp. 192 bis 196°, was 86% der theor. Ausbeute vorstellt. Die beiden Isomeren wurden durch fraktionierte Kristallisation aus heißem Wasser getrennt. Fraktion A, leichter löslich in H_2O, hatte den höchsten Schmp. von 206 bis 208° (Zers., Vak.-Röhrchen), zeigte eine dunkelrotbraune $FeCl_3$-Reaktion und wog 530 mg. Fraktion B, die in Wasser sehr schwer löslich ist, mit ebenfalls rotbrauner $FeCl_3$-Reaktion, hatte den Schmp. 231 bis 234° (Zers., Vak.-Röhrchen) und wog 160 mg. Beide Fraktionen ergaben untereinander und mit dem Ausgangsmaterial starke Depression. Die Mittelfraktion von 4,64 g konnte auf diese Weise nicht mehr getrennt werden (Schmp. 192—196°, Depression mit Ausgangsmaterial). Nach dem Trocknen der beiden Fraktionen im Hochvakuum über P_2O_5 bei 100° wurde zur Analyse gebracht:

Fraktion A: $C_{10}H_8O_5$ Ber. C 57,69, H 3,85 Gef. C 57,69, H 3,85.

Fraktion B: $C_{10}H_8O_5$ Ber. C 57,69, H 3,85 Gef. C 57,43, H 3,94.

Symm. Phloroglucin-dialdehyd-dimethyläther (XIX): Ausgehend von 4,4 g Phloroglucin-aldehyd-dimethyläther (XVIII), 5,4 g Zinkcyanid, 6 g $AlCl_3$ und 65 ccm abs. Äther erhielten wir in der schon öfter angegebenen Weise 1,1 g Rohprodukt, das nach einmaligem Umlösen aus Methanol analysenrein war. Ausbeute: 21% d. Th., bezogen auf Rohprodukt. Schmp. 245 bis 247° (Zers.). Rotbraune $FeCl_3$-Reaktion.

$C_{10}H_{10}O_5$ Ber. OCH_3 29,52 Gef. OCH_3 29,93.

Durch Reduktion der beiden Aldehydgruppen nach *Clemmensen* bekamen wir den Dimethyl-phloroglucin-dimethyläther (XX) vom Schmp. 107 bis 109°. Farblose Kristalle, die im Hochvakuum bei 0,1 Torr und 130 bis 140° Luftbadtemperatur übergehen. Die für den Mischschmp. notwendige Vergleichsprobe wurde nach den Angaben von *F. H. Curd* und *A. Robertson*[7] synthetisiert; der dabei erhaltene 2,4-Dimethoxy-5-methyl-6-oxy-benzaldehyd (XXI) ließ sich nach *Clemmensen* glatt zum Dimethyl-phloroglucin-dimethyläther XX reduzieren, der denselben Schmp. von 107 bis 109° besaß und mit dem Reduktionsprodukt vom

Phloroglucin-dialdehyd-dimethyläther keine Depression des Schmelzpunktes ergab.

Phloracetophenon-aldehyd-dimethyläther (XXIII): ausgehend von 6,5 g 2,4-Dimethoxy-6-oxy-acetophenon (XXII) gewannen wir auf dieselbe Weise wie oben 6,2 g Rohprodukt vom Schmp. 130 bis 145° (d. s. 84% d. Th.), das nach zweimaligem Umlösen aus Methanol den konstanten Schmp. von 168 bis 170° aufwies; farblose Nadeln. Nach Sublimation im Hochvakuum bei 0,005 Torr und 180 bis 200° Luftbadtemperatur wurde analysiert:

$C_{11}H_{12}O_5$ Ber. OCH_3 27,68 Gef. OCH_3 27,49.

3,0 g XXIII wurden in einem Gemisch von 20 ccm Alkohol und 15 ccm Eisessig gelöst und 12 Stunden mit 200 g amalgamiertem Zinkstaub und 300 ccm 6 n-Salzsäure gekocht. Nach dem Ausäthern und Waschen der Ätherschicht mit Natriumhydrogenkarbonatlösung wurde der Äther vertrieben, der Abdampfrückstand im Hochvakuum (0,005 Torr 140 bis 160° Luftbad) destilliert und zweimal aus Benzol umgelöst. Der Schmelzpunkt lag dann bei 54 bis 56° und ließ sich auch durch weiteres Umlösen aus Benzol nicht mehr erhöhen. Ausbeute: 2,33 g, d. s. 89% d. Th. Nach neuerlicher Destillation im Hochvakuum wurde das 3-Äthyl-2-oxy-4,6-dimethoxy-toluol (XXV) zur Analyse gebracht:

$C_{11}H_{16}O_3$ Ber. OCH_3 31,63 Gef. OCH_3 31,50.

Synthese der Vergleichssubstanz: 6,00 g Phloracetophenon wurden mit 20 ccm Jodmethyl, 18 g frischgeglühtem Kaliumkarbonat in 60 ccm abs. Aceton 4 Stunden gekocht, sodann filtriert und das Aceton im Vakuum vertrieben. Der Verdampfungsrückstand war nach öfterem Umlösen aus verd. Methanol rein und schmolz bei 141 bis 143°; Ausbeute an 2,4-Dimethoxy-5-methyl-6-oxy-acetophenon (XXIV): 2,78 g, d. s. 37% d. Th.

$C_{11}H_{14}O_4$ Ber. OCH_3 29,52 Gef. OCH_3 29,07.

2 g XXIV haben wir nach *Clemmensen* reduziert und erhielten dabei in 92% Ausbeute das Methyl-äthyl-phloroglucin (XXV), das nach dem Umlösen aus Benzol bei 53 bis 55° schmolz und auch in den anderen Eigenschaften mit dem aus dem Ketoaldehyd erhaltenen Produkt identisch war. Der Mischschmelzpunkt lag bei 54 bis 56°.

$C_{11}H_{16}O_3$ Ber. OCH_3 31,63 Gef. OCH_3 31,31.

Dieselbe Verbindung erhielten wir auch, ausgehend von Phloroglucin-aldehyd-dimethyläther mit Aluminiumchlorid und Acetonitril, allerdings nur in einer Ausbeute von 2,9%. Dabei traten dunkelgefärbte harzartige Nebenprodukte auf, die sich schwer abtrennen ließen. Nach Sublimation im Hochvakuum bei 0,005 Torr und 180 bis 200° Luftbadtemperatur erhielten wir aus 4,5 g Phloroglucin-aldehyd-dimethyläther

0,16 g blaßgelber Kristalle, die nach dem Umlösen aus verd. Methanol den Schmp. von 168 bis 169° zeigten und in der Mischprobe mit dem Produkt aus Phloracetophenon-dimethyläther keine Erniedrigung gaben. Auch der Vergleich der nach *Clemmensen* reduzierten Produkte ergab die Identität.

2,6-Diacetyl-3,5-dimethoxy-1-oxybenzol (XXVII): In eine Lösung von 1,50 g Phloracetophenon-dimethyläther (XXVI), 0,5 g Acetonitril und 2,04 g $AlCl_3$ in 25 ccm abs. Äther wurde bis zur Sättigung HCl-Gas eingeleitet und über Nacht absitzen gelassen. Das dabei entstandene braune Öl haben wir im Scheidetrichter vom überstehenden Äther abgetrennt und dann durch Erhitzen mit 70 ccm Wasser verseift. Beim Erkalten schieden sich weiße Kristallnadeln ab, die, aus Alkohol umgelöst, den Schmp. 127° zeigten. Nach der Destillation im Hochvakuum (0,005 Torr und 140—160° Luftbad) ergab die Verbindung die richtigen Analysenwerte:

$C_{12}H_{14}O_5$ Ber. OCH_3 26,05 Gef. OCH_3 26,17.

Durch *Clemmensen*-Reduktion dieses Diketons (XXVII) erhielten wir zuerst ein Öl, das erst nach längerem Stehen zur Kristallisation zu bringen war. Es schmolz dann bei 49 bis 50° und war, wie die Analyse ergab, bereits rein. Ausbeute aus 0,80 g Diketon 0,64 g Diäthyl-phloroglucin-dimethyläther (XXXII), d. s. 91% d. Th.

$C_{12}H_{18}O_3$ Ber. OCH_3 29,52 Gef. OCH_3 29,27.

Durch eine *Hoesch*-Synthese aus 8,4 g Äthyl-phloroglucin-dimethyläther (XXVIII), 3,5 ccm Acetonitril, 4 g Zinkchlorid in 100 ccm abs. Äther erhielten wir insgesamt 6,4 g eines Ketongemisches, das sich auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der beiden Komponenten in Äther leicht trennen ließ. Dabei erhielten wir 5,7 g des Ortho-oxyketons (XXIX) vom Schmp. 66 bis 68° (aus verd. Methanol), das sehr leicht ätherlöslich war und die für diese Verbindungsklasse charakteristische Rotfärbung mit Eisen-(III)-chlorid ergab. Die zweite Fraktion war in Äther sehr schwer löslich, gab keine $FeCl_3$-Reaktion und hatte den Schmp. von 184 bis 186° (aus Methanol). Ausbeute an diesem Paraoxyketon (XXX): 0,7 g. Somit ergibt sich als Gesamtausbeute 81% d. Th. und das Verhältnis zwischen Ortho- und Para-Produkt stellt sich auf 8,1 : 1.

Ortho: $C_{12}H_{16}O_4$ Ber. OCH_3 27,67 Gef. 27,97 OCH_3.

Para: $C_{12}H_{16}O_4$ Ber. OCH_3 27,67 Gef. 27,79 OCH_3.

Acetylierung: 4 g des Orthooxyketons (XXIX) wurden mit 8 ccm frischdestilliertem Essigsäureanhydrid und 4 g wasserfreiem Natriumacetat 8 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde auf Wasser ausgegossen und nach längerem Stehen ausgeäthert. Nach dem Vertreiben des Äthers verblieb ein Öl, das in allen seinen Eigen-

schaften mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmte. Es war leicht im Vakuum von 0,1 Torr bei 120 bis 130° Luftbad zu destillieren und gab dieselbe $FeCl_3$-Reaktion wie das Ausgangsmaterial. Die Mischprobe gab keine Depression, so daß die Identität dieser beiden Produkte erwiesen ist.

Die Acetylierung des Paraoxyketons (XXX) wurde auf dieselbe Weise mit den gleichen Reagenzien und unter denselben Bedingungen ausgeführt. Wir erhielten dabei eine neue Verbindung, die sich auch im Hochvakuum destillieren ließ (0,005 Torr und 180 bis 200° Luftbad) und aus Methanol-Wasser in weißen Kristallen anfiel. Ausbeute aus 0,5 g Paraoxyketon 0,47 g Acetylverbindung (XXXI), d. s. 80% d. Th. Schmp. 59 bis 60°.

$C_{14}H_{18}O_5$ Ber. OCH_3 23,30 Gef. OCH_3 23,70.

Die Substanz gab keine Reaktion mit Eisen-(III)-chlorid und starke Depression mit dem Ortho-oxyketon vom Schmp. 66 bis 68°.

Das auf diese Weise gefundene Orthooxyketon (XXIX) vom Schmp. 66 bis 68° wurde nach *Clemmensen* reduziert und ergab dabei ein hellgelbes Öl, das ebenfalls nur schwer in kristallisierter Form zu erhalten war. Es gelang schließlich doch und wir erhielten dabei unsere Vergleichssubstanz vom Schmp. 49 bis 50°, die mit dem *Clemmensen*-Reduktionsprodukt des Diketons keine Depression ergab. Ausbeute: aus 3 g Orthooxyketon erhielten wir 2,56 g 2,6-Diäthyl-3,5-dimethoxy-1-oxybenzol (XXXII), d. s. 91% d. Th.

$C_{12}H_{18}O_3$ Ber. OCH_3 29,52 Gef. OCH_3 29,78.

Auch das Paraoxyketon (XXX) vom Schmp. 184 bis 186° haben wir der Reduktion unterworfen und erhielten dabei in sehr guter Ausbeute das 2,4-Diäthyl-3,5-dimethoxy-1-oxy-benzol (XXXIII), das nach dem Umlösen aus Methanol den konstanten Schmp. von 153° aufwies und die richtigen Analysenwerte zeigte. Weiße Kristallnadeln.

$C_{12}H_{18}O_3$ Ber. OCH_3 29,52 Gef. OCH_3 29,82.

2-Methoxy-4,6-dioxy-5-formyl-benzaldehyd (XXXVI): Aus 4 g 2-Methoxy-4,6-dioxy-benzaldehyd (XXXV) erhielten wir in der hier schon öfter beschriebenen Weise 0,6 g XXXVI, was einer Ausbeute von 13% an reinstem Produkt entspricht. Es wurde dreimal aus Wasser umgelöst und für die Analyse im Hochvakuum sublimiert (180 bis 200° Luftbadtemperatur und 0,005 Torr). Derbe, reinweiße Kristalle, die eine dunkelweinrote Eisen-(III)-chlorid-Reaktion ergeben. Die Substanz ist nicht nach *Claisen* methylierbar und hat den Schmp. von 162 bis 164° (Zers., Vak.-Röhrchen).

$C_9H_8O_5$ Ber. OCH_3 15,81 Gef. OCH_3 15,65.

Zur näheren Kennzeichnung dieses Dialdehyds stellten wir noch das Diphenylhydrazon dar. 300 mg wurden zu diesem Zweck in 3 ccm

70%ige Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von 400 mg Phenylhydrazin in 4 ccm desselben Lösungsmittels versetzt. Die sich ausscheidenden Kristalle haben wir aus verd. Methanol zweimal umgelöst und nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 100° analysiert. Schmp.: 182 bis 184° (Zers., Vak.-Röhrchen), Ausbeute 63 mg.

$C_{21}H_{20}O_3N_4$ Ber. OCH_3 8,24, N 14,89 Gef. OCH_3 8,19, N 14,70.

Aus 4 g Methyl-phloroglucin-monomethyläther (XXXVII) gewannen wir nach *Gattermann* mit Zinkcyanid (in 72%iger Ausbeute) 3,40 g eines Aldehyds, der nach dem Umkristallisieren aus Wasser sofort rein war. Er schmolz von 182 bis 184° und zeigte nach dem Trocknen im Hochvakuum (0,1 Torr) bei 100° Wasserbadtemperatur die richtigen Analysenwerte:

$C_9H_{10}O_4$ Ber. OCH_3 17,03 Gef. OCH_3 17,29.

Ein zweites Isomeres ließ sich auf keine Art gewinnen. Wir versuchten durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol sowie aus Wasser und erhielten dabei immer denselben Schmp. von 182 bis 184°.

Der so gewonnene Aldehyd wurde nach *Claisen* in abs. Aceton mit Jodmethyl und Kaliumkarbonat methyliert. Kochen von 3 g Aldehyd mit 10 ccm Jodmethyl, 9 g frischgeglühtem K_2CO_3 in 30 ccm Aceton während 5 Stunden. Nach Filtration und Verdampfen des Acetons im Vakuum (10 Torr und 50° Wasserbadtemperatur) blieb ein Rückstand, der aus verd. Methanol umgelöst wurde, bis er den konstanten Schmp. von 168 bis 169° aufwies. Ausbeute: 1,80 g, d. s. 56% d. Th.

$C_{10}H_{12}O_4$ Ber. OCH_3 31,63 Gef. OCH_3 31,89.

Diese Verbindung hatten schon *F. H. Curd* und *A. Robertson*[7] dargestellt.

Weiterhin unterwarfen wir diesen 2-Oxy-4,6-dimethoxy-3-methylbenzaldehyd (XXXIX) der Reduktion nach *Clemmensen*. Dabei erhielten wir aus 1,50 g XL in 85%iger Ausbeute 1,18 g einer Verbindung vom Schmp. 107 bis 109°, die mit dem Reduktionsprodukt aus dem Dialdehyd des Phloroglucindimethyläthers (XIX) keine Depression ergab.

C,C'-Diacetyl-phloroglucin-monomethyläther (XLIV): Durch Verwendung von $AlCl_3$ als Kondensationsmittel an Stelle von Zinkchlorid bei der *Hoesch*-Reaktion, angewendet auf 2-Methoxy-4,6-dioxyacetophenon (XLIII), erhielten wir in einer Ausbeute von 23% (aus 3,5 g XLIII 1,0 g XLIV) die Verbindung XLIV. Wegen der geringen Löslichkeit von XLIII setzten wir eine geringe Menge Essigester zu. Die aus Methanol umgelöste Verbindung zeigte einen Schmp. von 255 bis 257° und ergab kein Phenylhydrazon. Sie ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, läßt sich aber leicht im guten Hochvakuum sublimieren.

$C_{11}H_{12}O_5$ Ber. OCH_3 13,84 Gef. OCH_3 13,09.

In dieser Verbindung liegt kein O-Acetylprodukt (Verwendung von Essigester als Lösungsmittel) vor. Wir haben für diese Feststellung

0,4 g Substanz mit 50 ccm 10%iger Natronlauge am Wasserbad 2 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die blaßgelbe Lösung angesäuert und die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Der Schmelzpunkt hatte sich nicht geändert, und auch in der Mischprobe ergab sich keine Erniedrigung.

Phloroglucin-aldehyd-dicarbonsäure-diäthylester (XLV): 3 g Phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylester wurden in 130 ccm abs. Äther gelöst und mit 2,6 g Zinkcyanid, 0,26 g Kaliumchlorid und 2,95 g Aluminiumchlorid, gelöst in 20 ccm abs. Äther, versetzt und unter Kühlung HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Im Laufe der Reaktion bildete sich ein dunkelgelbes Öl, das nach 12stündigem Stehen vollständig erstarrte. Nach Dekantation des Äthers und Nachwaschen wurde durch Erhitzen mit 150 ccm Wasser am Wasserbad verseift, wobei der Aldehyd in orangegelben Kristallnadeln ausfällt. Ausbeute an Rohprodukt: 2,8 g, d. s. 85% d. Th. Nach öfterem Umlösen aus Alkohol lag der Schmp. konstant bei 132°.

$C_{13}H_{14}O_8$ Ber. OC_2H_5 30,20 Gef. OC_2H_5 30,00.

Zur näheren Kennzeichnung stellten wir noch das p-Nitrophenylhydrazon dar, das aus 80%iger Essigsäure sofort ausfiel. Nach Umlösen aus Alkohol war die Verbindung (nach dem Trocknen) analysenrein und hatte den Schmp. von 225 bis 227° (Zers., Vak.-Röhrchen). Gelbe, verfilzte Nadeln.

$C_{19}H_{19}O_9N_3$ Ber. OC_2H_5 20,79 Gef. OC_2H_5 20,46.

Phloracetophenon-dicarbonsäure-diäthylester (XLVI): 3 g Phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylester wurden in 130 ccm abs. Äther gelöst und mit 0,68 g Acetonitril und 2,95 g $AlCl_3$, gelöst in 20 ccm abs. Äther versetzt. Nach Sättigung mit HCl-Gas und Stehen über Nacht wurde normal aufgearbeitet. Nach Umkristallisation aus Alkohol erhielten wir 0,3 g (9% d. Th.) weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 128 bis 130° (*Beilstein* gibt 129° an).[15] [16]

$C_{14}H_{16}O_8$ Ber. OC_2H_5 28,84 Gef. OC_2H_5 28,19.

Der eben dargestellte 2,4,6-Trioxy-5-acetyl-isophthalsäure-diäthylester (XLVI) liefert kein p-Nitrophenylhydrazon mehr.

Verwendet man an Stelle des Acetonitrils Chloracetonitril, so tritt bei der Verseifung des Ketiminsalzes unter HCl-Abspaltung Ringschluß zum Cumaranon ein. Wir erhielten aus 3 g 3,03 g 4,6-Dioxy-cumaranon-dicarbonsäure-diäthylester-(5,7) (XLVII), was 88% Ausbeute vorstellt. Diese Verbindung ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Für die Analyse kristallisierten wir einen Teil aus Methanol um. Schmp. 183 bis 186° (Zers., Vak.-Röhrchen), hellbraunes Kristallmehl.

$C_{14}H_{14}O_8$ Ber. OC_2H_5 29,03 Gef. OC_2H_5 29,27.

[15] *H. Leuchs, F. Simion,* Ber. dtsch. Chem. Ges. **44**, 1878 (1911).
[16] *H. Leuchs, R. Sperling,* ebenda **48**, 144 (1915).

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Universitätsplatz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Im Springer-Verlag in Wien erscheinen auf dem Gebiete der Naturwissenschaften folgende Forschungszeitschriften und Archive:

Acta Physica Austriaca. Unter Mitwirkung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften herausgegeben von K. W. F. Kohlrausch, Graz, und H. Thirring, Wien. Schriftleitung: P. Urban, Graz.

Monatshefte für Mathematik. Herausgegeben von A. Duschek, Wien, W. Gröbner, Innsbruck, N. Hofreiter, Wien, R. Inzinger, Wien, J. Radon, Wien, L. Vietoris, Innsbruck.

Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta. Schriftleitung: A. A. Benedetti-Pichler, New York, und M. K. Zacherl, Wien.

Archiv für die gesamte Virusforschung. Herausgegeben von Prof. Dr. R. Doerr, Basel.

Zeitschrift für allgemeine Zellforschung und mikroskopische Anatomie. Herausgegeben von W. Bargmann, Kiel, und J. Seiler, Zürich.

Chromosoma. Zeitschrift für Zellkern- und Chromosomenforschung. Herausgegeben von H. Bauer, Hechingen; T. Caspersson, Stockholm; C. D. Darlington, London; Th. Dobzhansky, Pasadena; L. Geitler, Wien; A. Müntzing, Lund; F. Schrader, New York; J. Seiler, Zürich.

Österreichische Botanische Zeitschrift. Herausgegeben von L. Geitler, Wien.

Österreichische Zoologische Zeitschrift. Herausgegeben von O. Storch, Wien.

Österreichisches Ingenieur-Archiv. Schriftleitung: F. Magyar, Wien, und K. Wolf, Wien.

Auskunft über Erscheinungsweise, Bezugsmöglichkeiten, Preise usw. erteilt der Verlag

FILED IN STACKS

Handbuch der Katalyse

Herausgegeben von **G.-M. Schwab,** Athen

Soeben gelangte zur Ausgabe:

Siebenter Band:

Katalyse in der organischen Chemie

Bearbeitet von:

F. Adickes · E. Baroni · M. Bögemann · J. W. Breitenbach · R. Criegee · K. Hasse · G. Hesse H. Hopff · H. G. Hummel · F. Klages · W. Krabbe · J. Lindner · E. B. Maxted · H. L. Dumont O. Neunhoeffer · A. Pongratz · A. Rieche · H. Schmid · A. Schöberl · R. Seka · W. Theilacker G. Triem · M. Ulmann · H. A. Weidlich · K. Ziegler

Schriftleitung: **R. Criegee,** Karlsruhe

In zwei Hälften

Mit 150 Abbildungen. XV, 1712 Seiten. Leinen, 8°. 1943.

Unveränderter Neudruck 1947

Inlandspreis: S 550.—; geb. S 570.—

Auslandspreis: sfr. 255.—; geb. sfr. 270.—

Einzelne Hälften können nicht abgegeben werden

Der Band VII des Handbuches wendet sich in erster Linie an den organischen Chemiker und ist daher auf dessen Bedürfnis und Verständnis zugeschnitten. Er stellt ein Informationswerk dar, das über ein bloßes Sammeln von Einzeltatsachen auf dem Gebiet der Katalyse in der organischen Chemie hinausgeht und auch ein Bild des heutigen Standes der Theorie der Katalysatorwirkung gibt. Da der Band ein für sich geschlossenes Ganzes bilden soll, wurden gewisse Wiederholungen gegenüber den früheren Bänden mit in Kauf genommen.

Der größte Teil der Ende 1943 erschienenen ersten Auflage dieses Bandes des bekannten Handbuches, das insgesamt sieben Bände umfaßt, fiel bei Erscheinen den Luftangriffen zum Opfer, so daß dieser Band seinerzeit nur einem kleinen Teil der Besteller bzw. Besitzer der übrigen Bände des Handbuches geliefert werden konnte. Der jetzt vorliegende Neudruck ist daher in erster Linie für die Besitzer der schon früher erschienenen Bände bestimmt.

Von den früheren Bänden sind zur Zeit noch lieferbar:

Band I: **Allgemeines und Gaskatalyse.** Mit 113 Abbildungen. VIII, 505 Seiten. 1941. Preis: geb. S 175.—, sfr. 100.—

Band III: **Biokatalyse.** Mit 59 Abbildungen. VII, 622 Seiten. 1941. Preis: geb. S 190.—, sfr. 110.—

Band IV: **Heterogene Katalyse I.** Mit 151 Abbildungen. VII, 556 Seiten. 1943. Preis: geb. S 200.—, sfr. 114.—

In Anbetracht der geringen nur noch vorhandenen Vorräte werden diese Bände nur bei Bestellungen auf das Gesamtwerk abgegeben.

Von Band II, **Katalyse in Lösungen,** erscheint ein unveränderter Neudruck voraussichtlich im Sommer 1948.

Band V, **Heterogene Katalyse II,** befindet sich in Vorbereitung und wird voraussichtlich im Frühjahr 1949 erscheinen.

Von Band VI, **Heterogene Katalyse III,** erscheint ein unveränderter Neudruck im Frühjahr 1948.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Printed in Austria